



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI BEZOLOVNATÝCH  
PIEZOKERAMICKÝCH MATERIÁLŮ**

PROCESSING AND PROPERTIES OF LEAD FREE PIEZOCERAMIC MATERIALS

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Jan Tásler

**VEDOUcí PRÁCE**

SUPERVISOR

prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

**BRNO 2018**

# Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství  
Student: **Jan Tásler**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Materiálové inženýrství  
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Karel Maca, Dr.**  
Akademický rok: 2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## Příprava a vlastnosti bezolovnatých piezokeramických materiálů

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Bezolovnaté piezokeramické materiály na bázi KNN a BCZT jsou slibnými kandidáty pro nahrazení PZT keramiky s vysokým faktorem mechanické jakosti. Vyhodnocení jejich piezoelektrických vlastností je často ovlivněno přítomností strukturních defektů a fázových nečistot. Student bude pokročilými keramickými technologiemi připravovat bezolovnaté keramické materiály typu  $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  a  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  a studovat kinetiku jejich slinování. U vybraných vzorků budou měřeny piezoelektrické vlastnosti a korelovány s mikrostrukturou vzorků.

### Cíle bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce bude připravit bezolovnaté piezokeramické materiály typu BCZT a KNN, měřit jejich piezoelektrické vlastnosti a korelovat je s mikrostrukturou.

### Seznam doporučené literatury:

TRUNEC, M. and K. MACA. Advanced Ceramic Processes. In Advanced Ceramics for Dentistry. 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA: Butterworth- Heinemann, 2014. p. 123-150. ISBN: 978--12-394619- 5.

ROEDEL, J. et al. Journal of the American Ceramic Society, 2009, vol.92, pp. 1153-77.

SHROUT, T. R. et al. J Electroceram, 2007, vol.19, pp. 185.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem bezolovnatých piezokeramických materiálů, s detailním zaměřením na materiál označovaný jako BCZT. Na vzorcích tohoto materiálu o chemickém složení  $(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O_3$  je zkoumán vliv rozdílné doby mletí keramických prekurzorů a teploty slinování keramického polotovaru na relativní hustotu a velikost zrn finálního keramického produktu. Dále je zkoumán vliv těchto parametrů na piezoelektrické vlastnosti. Jak doba mletí, tak teplota slinování se ukázaly jako důležité faktory ovlivňující výslednou mikrostrukturu. Vliv mikrostruktury na piezoelektrické vlastnosti se prokázal především u piezoelektrických veličin  $d_{33}$  a  $k_p$ .

## ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the study of lead free piezoceramic materials with comprehensive focus on the material called BCZT. The effect of different milling duration of the ceramic precursors and the effect of sintering temperature of the green body on the relative density and grain size of the final ceramics is studied on the prepared samples of this material with chemical composition of  $(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O_3$ . Also, the effect of microstructure on the piezoelectric properties is examined. Both the milling duration and sintering temperature are key factors which influence the microstructure of ceramics. The effect of microstructure on the piezoelectric properties was confirmed mainly for piezoelectric coefficients  $d_{33}$  and  $k_p$ .

## KLÍČOVÁ SLOVA

Bezolovnaté piezokeramické materiály, BCZT, reakce v tuhé fázi, mikrostruktura, piezoelektrické vlastnosti

## KEYWORDS

Lead free piezoceramic materials, BCZT, solid state reaction, microstructure, piezoelectric properties

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

TÁSLER, J. *Příprava a vlastnosti bezolovnatých piezokeramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 53 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

# PODĚKOVÁNÍ

Tímto děkuji vedoucímu mé bakalářské práce prof. RNDr. Karlu Macovi, Dr. za veškerý čas, užitečné připomínky a pomoc při vypracování této práce. Dále děkuji všem dalším pracovníkům výzkumného centra CEITEC, kteří mi byli nápomocní při práci v laboratoři a vyhodnocování experimentů, především pak Ing. Martinu Kachlíkovi Ph.D. a Vijayi Bijalwanovi, MSc. Zároveň děkuji svým rodičům za veškerou podporu během mého bakalářského studia.

# ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením prof. RNDr. Karla Maci, Dr. a s použitím literatury uvedené v seznamu literatury.

V Brně dne 23. 5. 2018

.....

Jan Tásler

# OBSAH

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 ÚVOD.....</b>                                      | <b>1</b>  |
| <b>2 TEORETICKÁ ČÁST.....</b>                           | <b>3</b>  |
| 2.1 Piezoelektrický jev .....                           | 3         |
| 2.2 Fyzikální popis piezoelektrického jevu .....        | 7         |
| 2.2.1 Nábojový piezoelektrický koeficient .....         | 8         |
| 2.2.2 Napěťový piezoelektrický koeficient .....         | 9         |
| 2.2.3 Relativní permitivita.....                        | 9         |
| 2.2.4 Ztrátový činitel .....                            | 10        |
| 2.2.5 Koeficient elektromechanické vazby .....          | 10        |
| 2.2.6 Činitel mechanické jakosti .....                  | 11        |
| 2.3 Piezoelektrické materiály .....                     | 12        |
| 2.3.1 Perovskitová struktura.....                       | 12        |
| 2.3.2 Olovnaté piezokeramické materiály.....            | 13        |
| 2.3.3 PZT.....  | 14        |
| 2.3.4 Bezolvnaté piezokeramické materiály .....         | 16        |
| 2.3.5 BCZT.....   | 17        |
| 2.3.6 KNN .....   | 19        |
| 2.4 Technologie keramických materiálů .....             | 21        |
| 2.4.1 Příprava a úprava prášku .....                    | 21        |
| 2.4.2 Tvarování green body.....                         | 22        |
| 2.4.3 Slinování.....                                    | 23        |
| 2.5 Příprava BCZT a její vliv na vlastnosti .....       | 26        |
| <b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>                      | <b>29</b> |
| 3.1 Postup experimentů .....                            | 29        |
| 3.2 Příprava keramických práškových materiálů .....     | 29        |
| 3.2.1 Přípravné experimentální práce.....               | 29        |
| 3.2.2 Příprava práškového keramického materiálu .....   | 29        |
| 3.3 Příprava green body.....                            | 30        |
| 3.4 Slinování.....                                      | 31        |
| 3.5 Měření relativní hustoty vzorků .....               | 31        |
| 3.6 Příprava vzorků pro pozorování mikrostruktury ..... | 32        |
| 3.6.1 Broušení a leštění .....                          | 32        |



|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.6.2    | Tepelné leptání.....  | 32        |
| 3.6.3    | Vyhodnocení mikrostruktury.....                                       | 32        |
| 3.7      | Piezoelektrické vlastnosti.....                                       | 32        |
| <b>4</b> | <b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>                                       | <b>33</b> |
| 4.1      | Keramické prášky pro vstupní experimenty .....                        | 33        |
| 4.1.1    | Velikost částic.....  | 33        |
| 4.1.2    | Relativní hustota .....   | 33        |
| 4.1.3    | Velikost zrn.....   | 35        |
| 4.1.4    | Piezoelektrické vlastnosti .....                                      | 36        |
| 4.2      | Výsledky získané s keramickým práškem mletým v rámci této práce ..... | 38        |
| 4.2.1    | Velikost částic.....  | 38        |
| 4.2.2    | Relativní hustota .....   | 39        |
| 4.2.3    | Velikost zrn.....   | 40        |
| 4.3      | Porovnání použitých keramických prášků .....                          | 41        |
| <b>5</b> | <b>ZÁVĚR .....</b>  | <b>43</b> |
| <b>6</b> | <b>BIBLIOGRAFIE .....</b>   | <b>44</b> |
| <b>7</b> | <b>SEZNAM ZKRATEK, SYMBOLŮ, OBRÁZKŮ A TABULEK .....</b>               | <b>51</b> |

# 1 ÚVOD

Piezoelektrické materiály tvoří významnou skupinu pokročilých materiálů, které v dnešní době nacházejí uplatnění v mnoha odvětvích. Jejich objev na konci 19. století umožnil vznik a rozvoj různých technologií, jako například ultrazvuk, který nachází využití v medicíně, nebo pro nedestruktivní zkoušení materiálů (v tomto případě je piezoelektrických materiálů využíváno ke generaci a přijímání ultrazvukového signálu) [1].

V přírodě můžeme nalézt poměrně značné množství minerálů, které vykazují piezoelektrické vlastnosti, jako například křemen, topaz nebo minerály ze skupiny turmalínů [2]. Všechny tyto přirozeně se vyskytující minerály však z hlediska průmyslového využití mají minimální význam. Průmyslově nejvyužívanějšími piezoelektrickými materiály jsou pokročilé keramické materiály schopné piezoelektrického jevu. Typickým zástupcem této skupiny je materiál označovaný jako PZT [3].

PZT vykazuje výborné piezoelektrické vlastnosti, které lze navíc upravovat a optimalizovat pro rozdílné aplikace pomocí dopování různými prvky. Stinnou stránkou PZT je však fakt, že ve své struktuře obsahuje atomy olova. Samotné atomy olova sice žádné komplikace nezpůsobují, při výrobě, recyklaci a ve vodných prostředích se však uvolňují toxické oxidy olova. Přibližně od roku 2000 proto roste snaha o nalezení vhodné alternativy k PZT, která by ve své struktuře neobsahovala atomy olova. Slibnými kandidáty na bezolovnaté alternativy k PZT se jeví materiály označované jako BCZT, KNN, BNT či BKT [4; 5].

Tato práce představuje bezolovnaté piezokeramické materiály, kterým je v dnešní době věnována pozornost, především pak materiály typu BCZT a KNN. V praktické části je na vzorcích BCZT zkoumán vliv rozdílné přípravy keramického prášku a teploty slinování keramického polotovaru na hodnoty relativní hustoty a velikosti zrn. Na vybraných vzorcích je vyhodnocen vliv relativní hustoty a velikosti zrn na piezoelektrické vlastnosti.

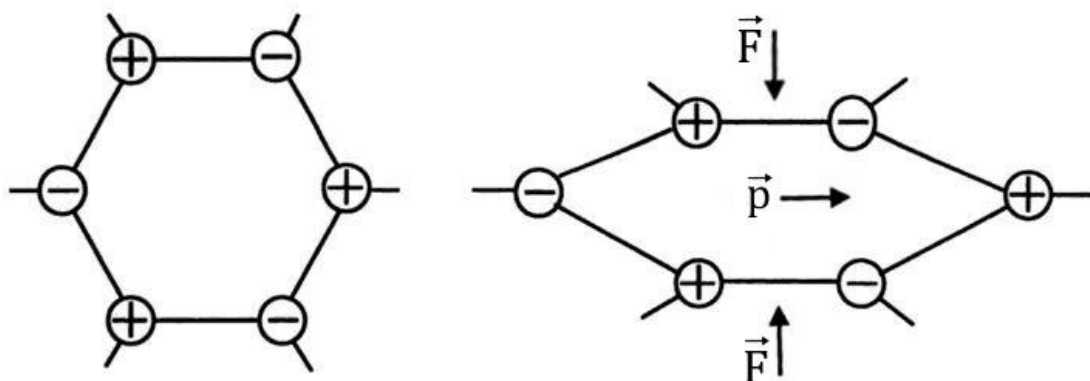


## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Piezoelektrický jev

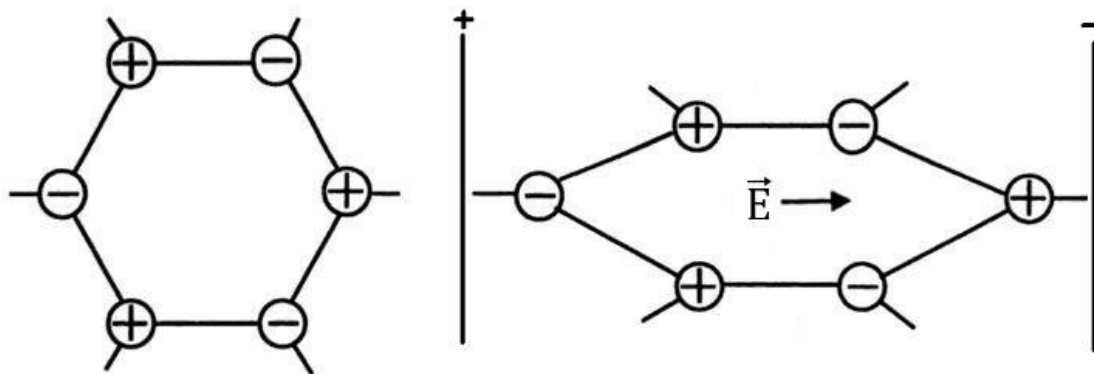
Přímý piezoelektrický jev je schopnost materiálu generovat elektrické napětí, pokud ho deformujeme. Opačný jev, tedy deformace materiálu za působení elektrického pole, se nazývá nepřímý piezoelektrický jev. Piezoelektrický jev byl objeven v roce 1880 Pierre a Jacques Curieovými, kteří zkoumali krystaly křemene, turmalínu a Rochelleské (Seignettově) soli, a právě na té tento jev poprvé popsali. Název „piezo“ pochází z řečtiny a znamená „tlačit“ [3]. V dnešní době nachází využití v různých odvětvích, využívá se například v ultrazvukových sondách, sonarech, aktuátorech (akční členy elektromechanických soustav), piezoelektrických motorech, tenzometrech, aj [1].

Podstatu piezoelektrického jevu lze popsat na zjednodušeném modelu krystalu na Obr. 1. Pokud tento krystal deformujeme, tedy například ho stlačujeme, vzájemně vůči sobě vychylujeme ionty v jeho krystalové mřížce. Takto vychýlené ionty vytváří elektrický dipól (dipólový moment), krystal je polarizován. Polarita vznikajícího náboje závisí na charakteru deformace (tah, tlak) [6].



Obr. 1 Přímý piezoelektrický jev– deformace silami  $\vec{F}$  vytváří dipólový moment  $\vec{p}$ .  
Převzato a upraveno podle [7]

V případě nepřímého piezoelektrického jevu na materiál působíme elektrickým polem, které způsobuje vychýlení iontů ve směru tohoto pole. Ve výsledku tak dojde k deformaci mřížky, a tedy i deformaci krystalu, jak je patrné na Obr. 2. U obou jevů platí, že velikosti aplikovaných a generovaných veličin (elektrický náboj, deformace) jsou si úměrné. Charakter vznikající deformace (tah, tlak) závisí na směru elektrického pole [8].



Obr. 2 Nepřímý piezoelektrický jev – deformace krystalu v elektrickém poli s intenzitou  $\vec{E}$ . Převzato a upraveno podle [7]

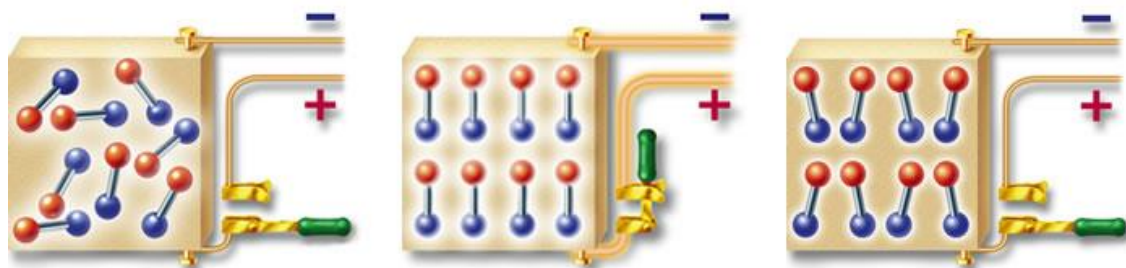
Rozhodující podmínkou, zda materiál vykazuje piezoelektrické chování, je absence středové symetrie krystalové mřížky materiálu [3]. Rozlišujeme sedm základních krystalových mřížek (seřazené podle rostoucí symetrie jde o triklinickou, monoklinickou, ortorombickou, tetragonální, romboedrickou, hexagonální a kubickou), které dále dělíme na 32 tříd. Z těchto 32 tříd jich 21 nemá středovou symetrii, ze kterých 20 vykazuje piezoelektrické vlastnosti. Třída 432, i když nevykazuje středovou symetrii, není piezoelektrického jevu schopna kvůli vzájemnému vyrušení vznikajících nábojů [6]. Nutnost absence středové symetrie vychází z charakteru piezoelektrického jevu. Ve chvíli, kdy materiál deformujeme, působíme na jednotkovou buňku krystalové mřížky homogenním tlakem (tedy namáháním, které je středově symetrické). Pokud i krystalová mřížka je středově symetrická, jednotlivé ionty v jednotkové buňce krystalové mřížky mají i přes deformaci vzájemně stále stejnou vzdálenost, nemůže tedy nastat vychýlení nějakého iontu, a tím pádem vznik náboje [3].

Zmíněných 20 piezoelektrických krystalových tříd můžeme zúžit na 10 krystalových tříd vykazujících permanentní polarizaci v určitém teplotním rozsahu i v nezatíženém stavu (ve struktuře krystalové mřížky nalezneme unikátní polární osu, která vytváří permanentní dipól) [2]. Těchto 10 krystalových tříd označujeme jako pyroelektrické, předpona „pyro“ je odvozena od teplotní závislosti této permanentní polarizace [3]. Důležité je zmínit, že i materiály, které nejsou pyroelektrické, ale jsou piezoelektrické, mohou vykazovat elektrickou polarizaci i v nezatíženém stavu, pokud je zahříváme nehomogenně; pyroelektrické materiály generují elektrický náboj i při homogenním zahřívání [2].

Specifickou podmnožinou pyroelektrických materiálů jsou materiály feroelektrické. Materiál nazýváme feroelektrickým, pokud vykazuje spontánní polarizaci (jako materiály pyroelektrické), ale zároveň je možné směr této polarizace obrátit působením vnějšího elektrického pole, které však působí menším napětím, než je průrazné napětí daného materiálu [3]. Podobnost názvu se skupinou feromagnetických materiálů není náhodná, feromagnetismus byl užíván jako analogie k feroelektrickému chování, i když oba jevy fungují na odlišných principech. Zatímco feromagnetismus vychází z chování magnetických dipólů jednotlivých atomů dané látky, feroelektrické chování je výsledkem specifického uspořádání krystalové struktury [2].

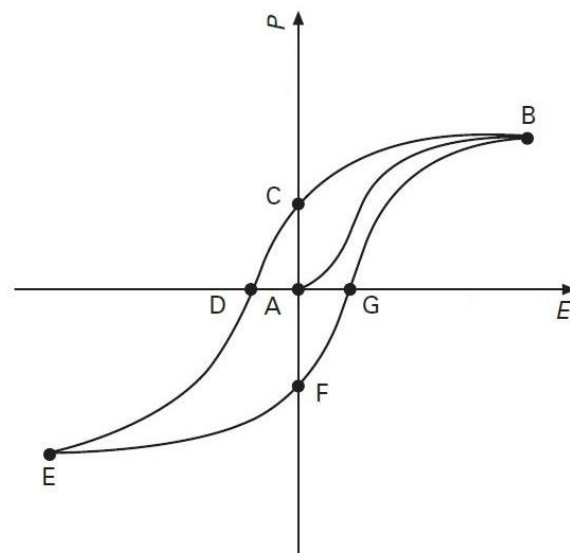
Aby permanentní dipól mohl změnit svoji orientaci (a daná krystalová struktura mohla vykazovat feroelektrické chování), je zapotřebí, aby energetická bariéra mezi dvěma opačnými stavy dipólu byla poměrně nízká. To většinou znamená, že během přepólování prochází dipól nepolárním stavem, který je jen nepatrně méně stabilní než stav zpolarizovaný [2]. Při zvyšování teploty se postupně nepolární stav stává stabilnější a materiál přestane vykazovat feroelektrické vlastnosti. Obdobně jako u feromagnetických materiálů má každý feroelektrický materiál svou charakteristickou teplotu tohoto přechodu, které se říká Curieova teplota  $T_C$  [9].

V dosavadní části byl popsán piezoelektrický jev na případu dokonalého monokrystalu. V praxi se však většinou setkáváme s polykrystalickými materiály [1]. V polykrystalické keramice jsou jednotlivá zrna, a tedy i jejich krystalická mřížka, vůči sobě různě, náhodně orientována. Každé zrno tak sice je schopné piezoelektrického jevu, ale kvůli jejich nahodilé vzájemné orientaci však není výsledný jev dostatečně silný, nebo úplně vymizí [2]. Oblasti (zrna, subzrna), ve kterých je krystalická mřížka stejně orientovaná, tedy oblasti, které se v případě deformace polarizují stejným směrem, se nazývají domény [10]. Pokud materiál vložíme do silného elektrostatického pole, zorientujeme domény ve směru tohoto pole – materiál zpolarizujeme. Pokud je materiál feroelektrický, domény zůstanou zpolarizovány i po odebrání materiálu z elektrostatického pole, nezůstanou však v naprosto shodných orientacích, jaké měly při působení elektrostatického pole, ale mírně se stočí směrem ke svým původním orientacím [11]. I tak jsou však domény orientovány přibližně stejným směrem, jak je patrné na Obr. 3. Pokud nyní materiál deformujeme, díky orientovaným doménám působí generované elektrické pole jedním směrem a výsledný piezoelektrický jev je výraznější [2]. Díky možnosti zpolarizování materiálu jedním směrem je většina používaných piezoelektrických materiálů zároveň i materiály feroelektrickými [3].



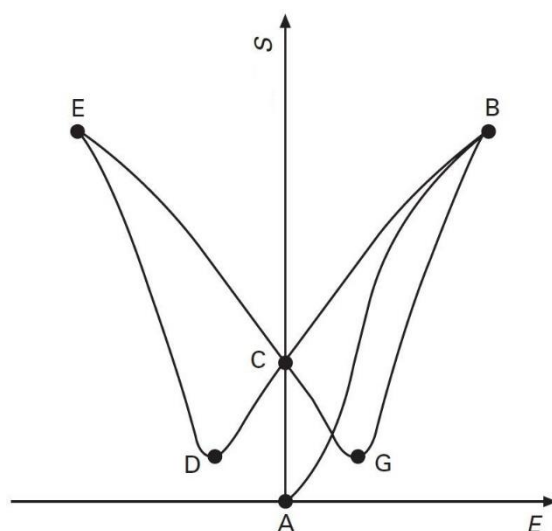
Obr. 3 Polarizace feroelektrického materiálu [12]

Obdobně jako feromagnetické materiály, i feroelektrické materiály jsou zatíženy hystezí při změně směru polarizace. Hysterezi lze znázornit pomocí hysterezní smyčky, příklad takové smyčky je na Obr. 4 (polarizaci  $P$  zde chápeme jako veličinu vyjadřující hustotu dipólového momentu,  $E$  je intenzita elektrického pole). Křivka  $AB$  popisuje prvotní polarizaci, v bodě  $B$  dochází k nasycení, kdy již není možné zorientovat více dipólů, které by mohly přispět k vyšší polarizaci. Při obrácení směru elektrického pole procházíme přes body  $C$  (vyznačující zbytkovou (remanentní) polarizaci  $P_r$  – hodnotu polarizace při odebrání elektrického pole) a  $D$  (vyznačující kohezivní pole  $E_c$  – hodnotu elektrické intenzity nutné pro dosažení nulové polarizace), až do bodu  $E$ , tedy opět do stavu nasycení. Při opětovném obrácení směru elektrického pole procházíme přes body  $F$  a  $G$  zpět do bodu  $B$ . V oblasti piezoelektrických materiálů se této smyčce říká PE hysterezní křivka nebo PE křivka [13].



Obr. 4 Hysterezní smyčka feroelektrického materiálu [13]

PE křivka slouží ke znázornění feroelektrických vlastností materiálu. Pro znázornění piezoelektrických vlastností slouží tzv. hysterezní SE křivka, v anglické literatuře označovaná jako *butterfly loop* (kvůli jejímu tvaru), která vykresluje závislost deformace  $S$  na intenzitě elektrického pole  $E$ . Příklad takovéto křivky je na Obr. 5. Křivka  $AB$  popisuje prvotní deformaci až do bodu  $B$ , maximální deformace. Při změně směru elektrického pole pak procházíme bodem  $C$ , který značí zbytkovou (remanentní) deformaci materiálu  $S_r$ , přes bod  $D$  popisující minimální hodnotu deformace, až do bodu  $E$ , označujícího hodnotu maximální deformace při opačném elektrickém poli. Křivka se uzavírá obdobným způsobem průchodem přes body  $C$  a  $G$  zpět do bodu  $B$ . V aplikacích se bod zbytkové deformace uvažuje jako výchozí bod, ze kterého se piezokeramika deformuje s rostoucím elektrickým polem dle křivky  $CB$  [13].



Obr. 5 Křivka deformace piezoelektrického materiálu v závislosti na elektrickém poli – *butterfly loop* [13]

## 2.2 Fyzikální popis piezoelektrického jevu

K popsání piezoelektrického jevu slouží dvě základní rovnice. Jelikož všechny veličiny v těchto rovnicích jsou tenzory, je využito tenzorového zápisu [14]. Pro přímý piezoelektrický jev platí:

$$D_i = \varepsilon_{ik}^\sigma \cdot E_k + d_{ikl} \cdot \sigma_{kl} \quad (1)$$

Pro nepřímý piezoelektrický jev platí:

$$S_{ij} = d_{kij} \cdot E_k + s_{ijkl}^E \cdot \sigma_{kl}, \quad (2)$$

kde  $D [C \cdot m^{-2}]$  je elektrická indukce,  $\varepsilon [F \cdot m^{-1}]$  je absolutní permitivita materiálu,  $E [V \cdot m^{-1}]$  intenzita elektrického pole,  $d [C \cdot N^{-1}]$ , *respektive*  $V \cdot m^{-1}$  je nábojový piezoelektrický koeficient (jednotka  $[C \cdot N^{-1}]$  se využívá při přímém piezoelektrickém jevu,  $[V \cdot m^{-1}]$  se využívá při jevu nepřímém [2]),  $\sigma [MPa]$  je napětí<sup>1</sup>,  $S [-]$  je poměrná deformace a  $s [MPa^{-1}]$  je převrácená hodnota Youngova modulu pružnosti. Exponenty  $\sigma$  a  $E$  znamenají, že konstanty  $\varepsilon_{ik}$ , respektive  $s_{ijkl}$ , jsou měřeny za konstantního napětí, respektive elektrického pole. Veličiny  $D$  a  $E$  jsou tenzory prvního řádu (vektory),  $S$ ,  $T$  a  $\varepsilon$  tenzory druhého řádu (matice),  $d$  je tenzor třetího řádu a  $s$  je tenzor čtvrtého řádu ( $i, j, k, l = 1, 2, 3$ ) [11].

Často je pro zjednodušení využíván redukovaný tenzorový zápis, kdy dvojice indexů jsou nahrazeny jedním indexem dle Tab. 1. Výše uvedené rovnice je pak možno zjednodušit do tvaru [14]:

$$D_i = \varepsilon_{ik}^T \cdot E_k + d_{iq} \cdot \sigma_q \quad (3)$$

$$S_p = d_{pk} \cdot E_k + s_{pq}^E \cdot \sigma_q \quad (4)$$

Pro lepší vysvětlení, indexy  $i, j, k, p, q = 1, 2, 3$  představují směry tenzorů shodné s hlavními souřadnicovými osami, indexy  $p, q = 4, 5, 6$  představují smykové směry tenzorů orientované okolo souřadnicových os (viz Obr. 6) [15].

---

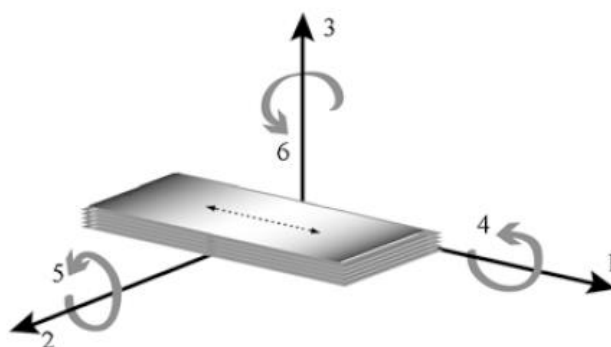
<sup>1</sup> V literatuře se v rovnicích popisujících piezoelektrický jev používá pro označení napětí písmeno  $T$ , v této práci však bude označeno napětí  $\sigma$ , aby nemohlo dojít k záměně s teplotou.



Tab. 1 Náhrada dvojic indexů jedním indexem

| $ij$ nebo $kl$ | $p$ nebo $q$ |
|----------------|--------------|
| 11             | 1            |
| 22             | 2            |
| 33             | 3            |
| 23 nebo 32     | 4            |
| 13 nebo 31     | 5            |
| 12 nebo 21     | 6            |

Při zjednodušeném zápisu zůstávají  $D$  a  $E$  vektory, stejně jako  $\varepsilon$  zůstává maticí.  $S$  a  $T$  se po náhradě staly vektory,  $d$  a  $s$  se staly maticí. Všechny materiálové konstanty ( $d, s, \varepsilon$ ) jsou tak shodně maticemi a ostatní veličiny ( $D, S, \sigma, E$ ) jsou shodně vektory. Indexy u těchto veličin tedy určují směr, ve kterém jsou orientovány, u materiálových konstant indexy určují podmínky (směry okolních veličin), za kterých jsou určovány. Například piezoelektrický koeficient  $d_{31}$  v případě přímého jevu udává velikost náboje generovaného ve směru 3, pokud je materiál mechanicky zatěžován ve směru 1. Koeficient  $d_{33}$  udává velikost náboje generovaného ve směru 3, pokud je materiál mechanicky zatěžován ve stejném směru [16].



Obr. 6 Směry, které reprezentují jednotlivé indexy [15]

Pro důkladné vysvětlení piezoelektrického jevu je vhodné detailněji popsat některé důležité (a i některé doposud nezmiňené) veličiny a závislosti (křivky) charakterizující tento jev, či s ním související.

### 2.2.1 Nábojový piezoelektrický koeficient

Již zmíněný nábojový piezoelektrický koeficient  $d$  se nejčastěji určuje jako  $d_{33}$  a  $d_{31}$  [17]. Udává velikost náboje generovaného jednotkou mechanického napětí (pro přímý jev), respektive udává velikost deformace materiálu na jednotku působícího elektrického pole (pro nepřímý jev). Definován pro přímý ( $E = konst.$ ), respektive nepřímý jev ( $\sigma = konst.$ ), je následovně [2]:

$$d_{iq} = \left( \frac{\delta D_i}{\delta \sigma_q} \right)_E \quad (5)$$

$$d_{pk} = \left( \frac{\delta S_p}{\delta E_k} \right)_\sigma \quad (6)$$

Vysoký nábojový piezoelektrický koeficient je potřebný v zařízeních, které využívají piezoelektrický materiál jako aktuátory, nebo u zařízení, které mají za úkol vyvolat nebo detekovat vibrace, jako třeba sonar [2].

V literatuře je občas uváděn také dynamický piezoelektrický koeficient  $d_{33}^*$ , který je definován jako poměr mezi maximální deformací a maximální intenzitou elektrického pole [18].

### 2.2.2 Napět'ový piezoelektrický koeficient

Napět'ový piezoelektrický koeficient  $g$  [ $m \cdot V \cdot N^{-1}$ , *respektive*  $m^2 \cdot C^{-1}$ ] udává velikost elektrického pole generovaného mechanickým napětím (přímý jev, jednotky [ $m \cdot V \cdot N^{-1}$ ]), respektive velikost deformace způsobené elektrickým polem (nepřímý jev, jednotky [ $m^2 \cdot C^{-1}$ ]). Je provázán s nábojovým piezoelektrickým koeficientem vztahem [2]:

$$g = \frac{d}{\varepsilon} \quad (7)$$

Definice napět'ového piezoelektrického koeficientu pro přímý ( $D = konst.$ ), respektive nepřímý ( $T = konst.$ ) jev, je následující [2]:

$$g_{kq} = - \left( \frac{\delta E_k}{\delta \sigma_q} \right)_D \quad (8)$$

$$g_{pi} = \left( \frac{\delta S_p}{\delta D_i} \right)_\sigma \quad (9)$$

Požadavek vysokého napět'ového koeficientu je v aplikacích, kde je potřeba, aby materiál produkoval vysoké elektrické napětí jako odezvu na mechanickou deformaci, tedy například v různých senzorech. Nejčastěji je určován  $g_{33}$  a  $g_{31}$  [17].

### 2.2.3 Relativní permitivita

Relativní permitivita  $\varepsilon_r[-]$  (v literatuře také  $K$  [2] či  $\kappa$  [19]), někdy označována jako dielektrická konstanta či relativní dielektrická konstanta, udává vztah permitivity materiálu vůči permitivitě vakua, neboli kolikrát se oslabí elektrické pole mezi dvěma náboji vůči vakuu. Definována je [1]:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} , \quad (10)$$

kde  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$  je relativní permitivita vakua. Z definice je patrné, že hodnota relativní permitivity nemůže být menší než jedna. Pro většinu organických materiálů nepřesahuje relativní permitivita 5, pro většinu anorganických materiálů nepřesahuje 20. [2]. V případě piezokeramických materiálů lze hovořit o hodnotách v řádech stovek až tisíců [2; 20; 21].

Pokud materiál zahřejeme nad  $T_C$ , ztrácí své feroelektrické schopnosti a zároveň je ovlivněna permitivita daného materiálu. Ta se nad  $T_C$  řídí Curie-Weissovým zákonem [9]:

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{C}{T - T_C} , \quad (11)$$

kde  $T [K]$  je teplota materiálu a  $C [K]$  je Curieova konstanta, specifická pro každý materiál. V okolí  $T_C$  permitivita dosahuje své maximální hodnoty [19].

#### 2.2.4 Ztrátový činitel

Při vystavení dielektrického materiálu působení střídavého napětí vznikají energetické ztráty z důvodu fázového posunu proudu procházejícím dielektrikem vzhledem k přiloženému napětí. Charakterizovat je lze pomocí tzv. disipačního faktoru  $D$  či  $\tan \delta [-]$ , který je definován následovně [2]:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} , \quad (12)$$

kde za předpokladu, že je permitivita materiálu komplexní číslo  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i \cdot \varepsilon''$ , je  $\varepsilon'$  jeho reálná část a  $\varepsilon''$  jeho imaginární část [2].

#### 2.2.5 Koeficient elektromechanické vazby

Koeficient elektromechanické vazby  $k [-]$  (z anglického výrazu *electromechanical coupling factor*) je veličina popisující sílu piezoelektrického jevu. Občas je zaměňován za účinnost  $\eta$  piezoelektrického jevu, ale jeho definice je odlišná od  $\eta$  [13]. Jde o materiálovou konstantu, a je proto dobrým ukazatelem síly piezoelektrického jevu v daném materiálu. V případě přímého piezoelektrického jevu je obecně definován následovně [2]:

$$k = \sqrt{\frac{\text{generovaná elektrická energie}}{\text{vstupní mechanická energie}}} \quad (13)$$

V případě nepřímého piezoelektrického jevu:

$$k = \sqrt{\frac{\text{generovaná mechanická energie}}{\text{vstupní elektrická energie}}} \quad (14)$$

Nejčastěji se určuje jako  $k_{33}$ ,  $k_{31}$ ,  $k_p$  a  $k_t$ , kde první číslice indexu značí směr působícího, či generovaného elektrického pole, druhá číslice pak směr, ve kterém je mechanická energie vyvolávána, či spotřebovávána.  $k_p$  (*planar coupling factor*) je uvažován v případě tenkého disku, kdy směr elektrického pole je 3 (soulasně s tím, jak je disk polarizován) a mechanická energie vystupuje radiálně ve směru 1 a 2.  $k_t$  (*thickness coupling factor*) uvažujeme pro případ velmi tenkého materiálu, jehož tloušťka je výrazně menší než plošné rozměry. Elektrické pole pro  $k_t$  má směr 3, stejně tak jako výstup mechanické energie (ve výsledku je však  $k_t < k_{33}$  právě kvůli velmi malé tloušťce) [16].

Vzhledem k tomu, že přeměna kvůli ztrátám energie nemůže být nikdy kompletní, hodnota koeficientu elektromechanické vazby nedosahuje hodnoty 1. Hodnoty  $k$  pro různé materiály jsou například 0,35 pro  $BaTiO_3$  [3], 0,5-0,7 pro  $Pb(Zr,Ti)O_3$  keramiky, či 0,9 pro Rochelleskou sůl [2].

#### 2.2.6 Činitel mechanické jakosti

Činitel mechanické jakosti  $Q_m$  [–] je bezrozměrná veličina, která charakterizuje ostrost elektromechanického rezonančního spektra, udává mechanické ztráty rezonátoru. Jinými slovy, pokud materiál namáháme kmitavým (vibračním) způsobem, činitel mechanické jakosti udává, jak velké budou energetické ztráty (jakou velkou tendenci tlumit kmity bude mít materiál). Vyšší hodnota  $Q_m$ , znamená menší mechanické ztráty [2; 13].

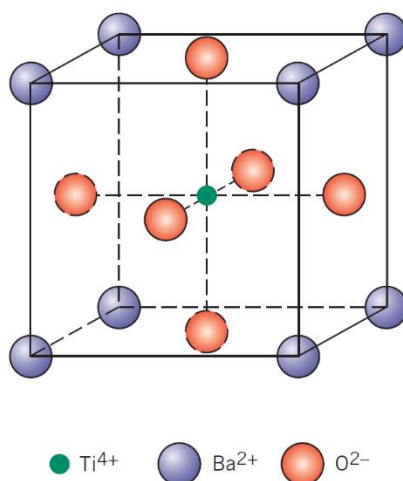
## 2.3 Piezoelektrické materiály

Piezoelektrický jev vykazují různé materiály. Jak již bylo zmíněno, poprvé byl pozorován na krystalech Seignettově soli, z dalších krystalů tento jev vykazuje například křemen, topaz nebo minerály ze skupiny turmalínů [2]. Z ostatních přírodních materiálů je tohoto jevu schopné například dřevo [22], bavlna [23] nebo kost [24]. Z uměle vyráběných materiálu lze zmínit třeba na polymer PVDF [25], největší zastoupení však mají piezokeramické materiály [3], kterým bude věnována následující část práce.

### 2.3.1 Perovskitová struktura

Jak již bylo řečeno v kapitole 2.1, nejvyžívanější piezoelektrické materiály jsou zároveň i materiály feroelektrické. Z této skupiny materiálů hrají nejdůležitější roli materiály s perovskitovou strukturou. Chemické složení perovskitové struktury lze vyjádřit stechiometrickým vzorcem  $ABX_3$ , kde  $A$  je velký kationt,  $B$  menší kationt a  $X$  aniont (nejčastěji je tímto aniontem kyslík, může ho však nahradit i jiný prvek – například fluor, chlor, uhlík, či dusík) [2].

Struktura bude konkrétně popsána na příkladu  $BaTiO_3$ . Na Obr. 7 je znázorněna struktura  $BaTiO_3$  nad teplotou  $T_C \approx 133^\circ C$  [26]. Základem je kubická jednotková buňka s  $Ba^{2+}$  v rozích ( $A$  kationt),  $Ti^{4+}$  ve středu buňky ( $B$  kationt) a s  $O^{2-}$  ve středech stěn ( $X$  aniont) s mřížkovým parametrem  $a = 4,009 \text{ \AA}$  [2].

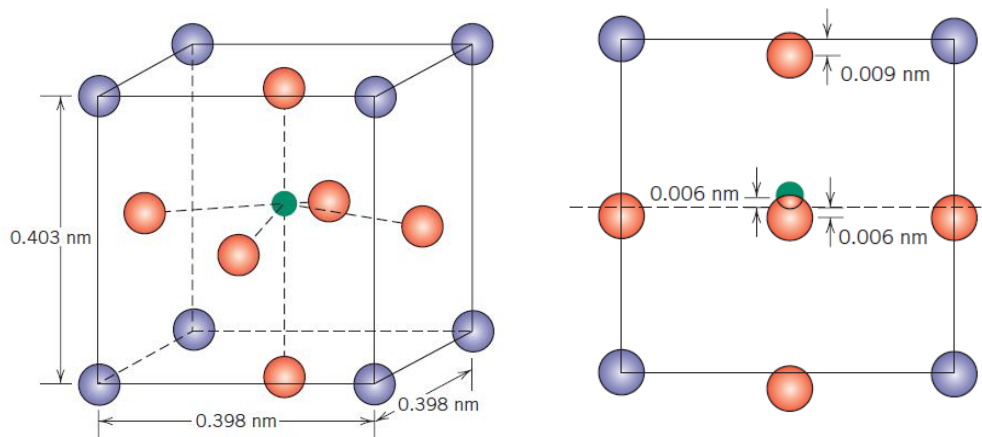


Obr. 7 Kubická krystalická mřížka  $BaTiO_3$  – perovskitová struktura [1]

V tomto stavu  $BaTiO_3$  nevykazuje feroelektrické chování (je paraelektrický), pokud ho však zchladíme pod jeho  $T_C$ , krystalová mřížka se zdeformuje (přemění se z kubické na tetragonální),  $Ti^{4+}$  a  $O^{2-}$  se vůči sobě a kationtům  $Ba^{2+}$  vychýlí a v mřížce tak vzniká dipól. Jak je patrné na Obr. 8, vychýlení je jen velmi malé, stejně tak jako je malý rozdíl mezi mřížkovým parametrem  $a = 0,398 \text{ nm}$  a parametrem  $c = 0,403 \text{ nm}$  [1].

---

<sup>2</sup> Jaffe [2] uvádí mřížkový parametr  $a = 3,992 \text{ \AA}$  a parametr  $c = 4,035 \text{ \AA}$ .



Obr. 8 Tetragonální krystalická mřížka  $BaTiO_3$  a vychýlení jednotlivých iontů [1]

Piezoelektrické vlastnosti  $BaTiO_3$  závisí na čistotě struktury, běžné hodnoty piezoelektrických veličin pro čistý  $BaTiO_3$  uvádí Tab. 2 [2; 20].

Tab. 2 Piezoelektrické vlastnosti  $BaTiO_3$

| Veličina        | Hodnota   | Jednotka                |
|-----------------|-----------|-------------------------|
| $T_C$           | 133       | [°C]                    |
| $\varepsilon_r$ | 1400–1900 | [-]                     |
| $d_{33}$        | 190       | [pC · N <sup>-1</sup> ] |
| $k_p$           | 0,35      | [-]                     |
| $k_{33}$        | 0,5       | [-]                     |

$BaTiO_3$  byl zvolen záměrně, díky jeho relativně jednoduchému složení, ale také díky tomu, že se jedná o první objevený a ve velké míře využívaný piezokeramický materiál. Objeven byl během 2. světové války [13].

### 2.3.2 Olovnaté piezokeramické materiály

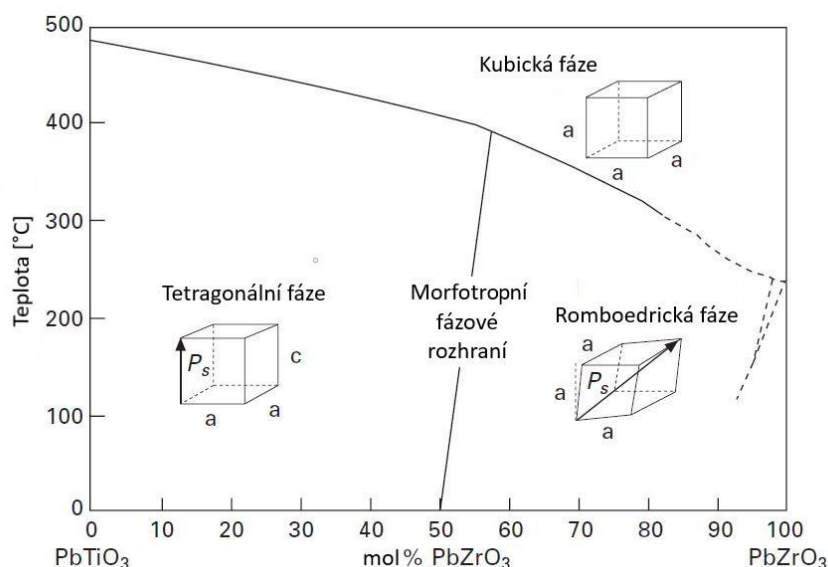
Díky poznatkům, které byly získány s  $BaTiO_3$ , byly studovány další materiály s perovskitovou strukturou, především  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  a  $SrTiO_3$  [13]. Kombinované perovskitové struktury na bázi olova se nakonec staly dominantními systémy v porovnání s  $BaTiO_3$ , a to především díky následujícím faktorům [3]:

- Vyšší koeficient elektromechanické vazby
- Vyšší  $T_C$ , což umožňuje materiál využívat ve výrazně větším teplotním rozsahu
- Snadnost polarizace
- Snadnější slinování i při nižších teplotách
- Tvoří tuhé roztoky s velkým množstvím sloučenin, umožňují tak jemně ladit vlastnosti

V dnešní době hlavním nejvyužívanějším systémem piezokeramických materiálů, který lze pro optimalizaci vlastností dopovat různými prvky, je materiál označovaný jako PZT [13].

### 2.3.3 PZT

PZT je zkrácené označení pro piezokeramiky na bázi  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  (tuhý roztok  $PbTiO_3$  a  $PbZrO_3$ ). Zjednodušený fázový diagram tohoto systému je na Obr. 9. Při zvětšujícím se obsahu  $PbZrO_3$  nastává při složení  $x \approx 0,52$  změna krystalové mřížky z tetragonální na romboedrickou (obě fáze jsou feroelektrické). Příмка oddělující tyto dvě fáze se nazývá morfotropní fázové rozhraní (dále jen MPB – z anglického *morphotropic phase boundary* – závislé na změně chemického složení a jenom minimálně na změně teploty [2]). Na tomto rozhraní uvažujeme výskyt obou fází [13].



Obr. 9 Fázový diagram  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ . Upraveno dle [13]

Jak již bylo zmíněno,  $PbTiO_3$  i  $PbZrO_3$  mají perovskitovou strukturu. V případě  $PbTiO_3$  ke spontánní polarizaci přispívá také působení elektronů  $Pb$ , narozdíl od  $BaTiO_3$ , kde je polarizace výsledkem pouze interakce  $Ti$  a  $O$ . Spontánní polarizace  $PbTiO_3$  je tak třikrát větší než v případě  $BaTiO_3$  [13].

K takto vysoké polarizaci se zároveň přidává výrazný nárůst piezoelektrických vlastností ( $d$  a  $k$ ) v blízkosti MPB. Z těchto důvodů jsou materiály na bázi PZT s chemickým složením blízko MPB velmi dobrými piezoelektrickými materiály [13].

Pro různé aplikace je chemické složení PZT upravováno buďto snižováním či zvyšováním podílu  $PbZrO_3$ , donor-akceptorovým dopováním jinými ionty, nebo modifikací jinými perovskity. Například v blízkosti MPB se zvyšuje teplotní nestabilita fyzikálních vlastností, proto pro aplikace, které jsou náchylné na zvýšenou teplotu, je vhodnější větší podíl tetragonální fáze, která má vyšší  $T_C$  a lepší teplotní stabilitu. Donor-akceptorové dopování výrazně ovlivňuje chování feroelektrických domén v materiálu. Na základě takového dopování lze rozlišit dva typy PZT keramiky [13].

## Měkká piezokeramika

Donorové dopování PZT (např.  $La^{3+}$  nahrazující  $Pb^{2+}$ , nebo  $Nb^{5+}$  nahrazující  $Ti^{4+}, Zr^{2+}$ ) má za následek vyšší hodnoty  $d$  a  $\varepsilon_r$ , nižší  $Q_m$ , užší P-E a S-E křivku. Měkká piezokeramika se hodí především pro aktuátory, senzory tlaku nebo aplikace spojené se zvýšenou teplotou [20]. Piezoelektrické vlastnosti průmyslově využívaných měkkých PZT piezokeramik jsou shrnuty v Tab. 3.

Tab. 3 Piezoelektrické vlastnosti průmyslově vyráběných měkkých PZT piezokeramik [27; 28]

| Veličina        | Hodnota     | Jednotka                |
|-----------------|-------------|-------------------------|
| $T_C$           | 160 – 375   | [°C]                    |
| $\varepsilon_r$ | 1800 – 6200 | [-]                     |
| $d_{33}$        | 375 – 870   | [pC · N <sup>-1</sup> ] |
| $k_p$           | 0,6 – 0,77  | [-]                     |
| $k_{33}$        | 0,67 – 0,80 | [-]                     |
| $Q_m$           | 60 – 80     | [-]                     |

## Tvrdá piezokeramika

Akceptorové dopování PZT (např.  $K^{1+}$  nahrazující  $Pb^{2+}$ , nebo  $Fe^{3+}$  nahrazující  $Ti^{4+}, Zr^{2+}$ ) má za následek naopak nižší hodnoty  $d$  a  $\varepsilon_r$ , vyšší  $Q_m$ , širší P-E a S-E křivku. Tvrdá piezokeramika je vhodná především pro aplikace, při kterých je využíváno vysoké napětí [20]. Piezoelektrické vlastnosti průmyslově využívaných tvrdých PZT piezokeramik jsou shrnuty v Tab. 4.

Tab. 4 Piezoelektrické vlastnosti průmyslově vyráběných tvrdých PZT piezokeramik [28; 29]

| Veličina        | Hodnota     | Jednotka                |
|-----------------|-------------|-------------------------|
| $T_C$           | 320 – 330   | [°C]                    |
| $\varepsilon_r$ | 1300 – 1400 | [-]                     |
| $d_{33}$        | 290 – 315   | [pC · N <sup>-1</sup> ] |
| $k_p$           | 0,58 – 0,61 | [-]                     |
| $k_{33}$        | 0,67 – 0,70 | [-]                     |
| $Q_m$           | 600 – 1400  | [-]                     |

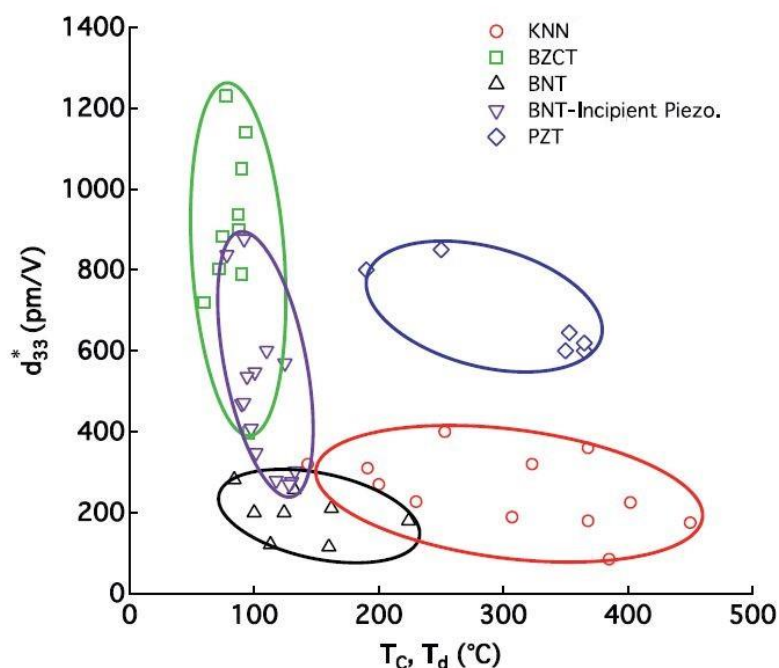


### 2.3.4 Bezolovnaté piezokeramické materiály

Přibližně od roku 2000 lze zaznamenat výrazný nárůst ve výzkumu bezolovnatých piezokeramických materiálů. Důvodem je především snaha o snížení využívání olova v různých aplikacích. PZT obsahuje přibližně 60 hm.% olova, a zatímco v případě samotného PZT se nejedná o toxický materiál, při výrobě a ve vodném prostředí hrozí uvolňování toxického olova [4]. Proto lze považovat výrobu, recyklaci a uložení již nepotřebných materiálů na bázi olova za hrozbu pro lidstvo i životní prostředí. Snaha o nalezení vhodných bezolovnatých piezokeramických materiálů je motivována především směrnicí EU *Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS)*, která definuje nebezpečné látky, jaké se mohou a nemohou používat. V případě PZT byla udělena výjimka do roku 2021 za předpokladu, že nalezení vhodné alternativy je možné [30]. Bohužel zatím nelze obecně říci, že by existoval bezolovnatý piezokeramický materiál, který by svými vlastnostmi byl schopný plně nahradit PZT v plné míře [5].

Bezolovnatou keramikou je samozřejmě i  $BaTiO_3$ , který byl objeven dříve jak PZT [3], svými vlastnostmi však PZT nemůže velmi konkurovat. První bezolovnatou keramikou s vysokými piezoelektrickými vlastnostmi ( $d_{33} = 416 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ,  $k_p = 0,61$ ) popsal Saito v roce 2004 na systému KNN ( $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ ) [31]. Ten se zároveň stal nejstudovanějším systémem v oblasti bezolovnatých piezokeramik [32]. Kromě KNN byla popsána velká řada jednoduchých piezokeramik jako například  $BiAlO_3$  a  $BiGaO_3$  [33],  $BiFeO_3$  [34], ale i pokročilejších keramik na bázi  $BaTiO_3$  (BT) [35]. Po boku KNN, jakožto složitějších piezokeramických systémů, pak byly popsány systémy jako  $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$  (BNT),  $(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  (BKT),  $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$  (BCZT, či BZCT) a jejich modifikace (pomocí různých dopantů či jejich vzájemného mísení – např. BNT-BKT) [5; 20; 30; 35; 36].

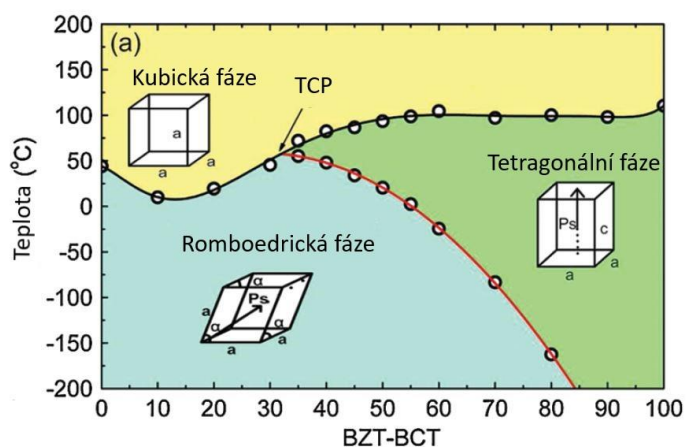
Všechny doposud zmíněné materiály krystalizují ve formě perovskitu. Rozeznáváme i bezolovnaté piezokeramické materiály, které nekystalizují jako perovskity (jedná se o např. tzv. BLSF – *bismuth layer structured ferroelectrics*), ale v porovnání s perovskitovými keramikami mají menší piezoelektrické vlastnosti [5] a proto jim nebude v této práci věnována pozornost. Z výše uvedených bezolovnatých materiálů není doposud žádný schopný komplexně nahradit vlastnosti PZT, přesto v některých konkrétních vlastnostech (a z toho plynoucích konkrétních aplikacích), dokážou být tyto bezolovnaté materiály zdařilými konkurenty [32]. Nejčastějším problémem bývá především nízká  $T_C$ , teplotní nestabilita fyzikálních vlastností, náročnosti související s polarizací a horší slinovatelností [35]. Obecnou výhodou oproti PZT však může být nižší (absolutní) hustota bezolovnatých piezokeramik, která v případě aplikací požadujících nízkou hmotnost – např. drony – může hrát velkou roli [30]. Jak je patrné na Obr. 10, například KNN piezokeramika může dosáhnout vyšší  $T_C$  a být vhodná pro použití za vysokých teplot, avšak s relativně nízkým piezoelektrickým koeficientem, oproti tomu BCZT piezokeramika exceluje vysokým piezoelektrickým koeficientem na úkor velmi nízké  $T_C$ , která limituje její použití jen za pokojových teplot [18] (podle práce Shrouta [20] lze piezoelektrické materiály používat přibližně do poloviny jejich  $T_C$  [°C] bez výraznějších změn vlastností). Z těchto důvodů, budou v následujícím textu konkrétně popsány systémy BCZT a KNN.



Obr. 10 Porovnání  $d_{33}^*$  KNN, BZCT, BNT s PZT v závislosti na  $T_C$  a  $T_d$  (teplota depolarizace). Upraveno dle [18] (Incipient Piezo viz [37])

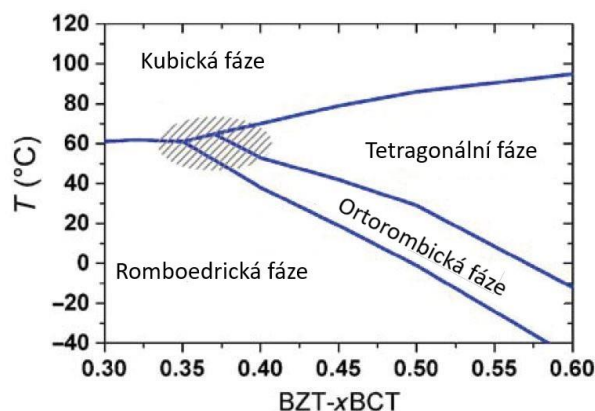
### 2.3.5 BCZT

V roce 2009 představil Liu [38] piezokeramický systém  $(1-x)Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3 - x(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO_3$ , (zkráceně BCZT, nebo BZT –  $x$ BCT, kde  $x$  udává molární procenta BCT), který vykazoval vysoký piezoelektrický koeficient  $d_{33} \approx 620 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$  [38]. Takto vysoký piezoelektrický koeficient lze odůvodnit přítomností trikritického bodu při složení  $x \approx 0,32$  a teplotě  $T \approx 57^\circ\text{C}$  (TCP – z anglického *tricritical point*), kde energetická bariéra potřebná k polarizaci a změně mřížky mezi tetragonální a romboedrickou fází je velice nízká, a zároveň také přítomností MPB mezi tetragonální a romboedrickou fází (které je v tomto případě výrazně teplotně závislé) [5]. Na Obr. 11 je fázový pseudobinární diagram BZT –  $x$ BCT dle [38].



Obr. 11 Fázový diagram BCZT. Upraveno dle [38]

Přechod mezi tetragonální a romboedrickou fází lze kvůli jeho výrazné teplotní závislosti charakterizovat i jako polymorfní fázovou přeměnu (PPT – z anglického *polymorphic phase transition*). Keeble a kol. ve své práci mezi těmito fázemi popsali ortorombickou přechodovou fází [39], výřez z upraveného pseudobinárního diagramu zahrnujícího i tuto fází je na Obr. 12.



Obr. 12 Výřez z fázového diagramu BCZT s ortorombickou fází. Upraveno dle [39]

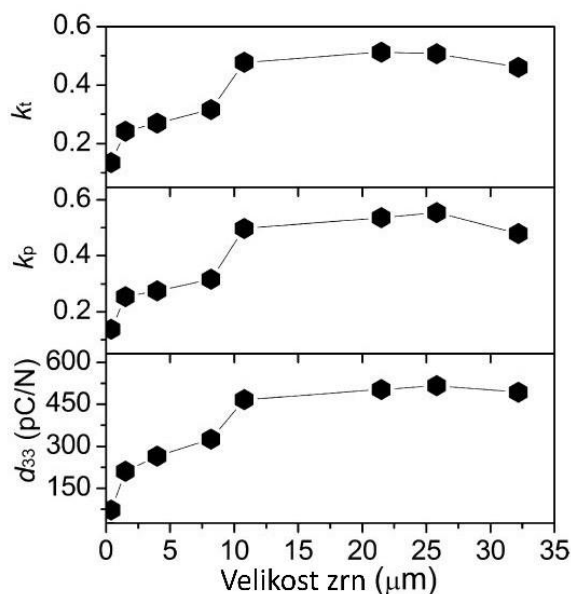
Nad tetragonální a romboedrickou fází se nachází fáze kubická. Jak již bylo uvedeno v kapitole Tab. 4, BCZT má poměrně nízkou  $T_C$ . Pro složení s  $x = 0,9$  je  $T_C = 113\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pro složení  $x = 0,3$  je  $T_C = 61\text{ }^{\circ}\text{C}$  [32].

Nejvyšších hodnot  $d_{33} \approx 620\text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$  Liu [38] dosáhnul při složení  $x = 0,5$ , tedy při výsledném složení  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ , který má  $T_C = 93\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Takto vysoký piezoelektrický koeficient vysvětluje přítomností MPB (vycházející z TCP), které se při tomto složení nachází v blízkosti pokojové teploty. V případě, že měníme chemické složení, piezoelektrický koeficient klesá, ale nadále zůstává relativně vysoký – pro  $x = 0,45$  a  $x = 0,55$  je  $d_{33} \approx 350\text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ . Pokud bychom teplotu zvýšili, respektive snížili, dostali bychom se při složeních  $x = 0,45$ , respektive  $x = 0,55$  do oblasti MPB a piezoelektrický koeficient by se zvýšil [38]. Ke stejným závěrům ohledně chemického složení BCZT dospěli i jiní autoři [40; 41].

Kromě chemického složení má na výsledné piezoelektrické vlastnosti vliv také mikrostruktura. Hao a kol. [42] ve své práci uvádějí, že pro získání výborných piezoelektrických vlastností je třeba v keramice zrn o velikosti  $10\text{ }\mu\text{m}$  a vyšší, jak je patrné z Obr. 13. Hao a kol. tuto skutečnost vysvětlují tím, že v jemnozrnné keramice jsou menší feroelektrické domény, které mají problém s orientací, oproti větším doménám v keramice s hrubšími zrny. U velmi jemných zrn  $< 1\text{ }\mu\text{m}$  navíc dochází k silnému provázání hranic zrn a hranic jednotlivých domén, z toho důvodu není téměř možná jejich orientace a piezoelektrické koeficienty tak jsou minimální [42]. Velice malý piezoelektrický koeficient v korelaci s velmi jemnými zrny popsali i Částková a kol. [43].

Bai a kol. [44] ve své práci dospěli také k závěru, že velikost zrn ovlivňuje piezoelektrické vlastnosti. Pozorovali však zrna větší velikosti než Hao a kol. ( $20 - 60\text{ }\mu\text{m}$ ) a popsali tzv. práh velikosti zrna (z anglického *grain size threshold*). Jedná se o jev, kdy při určité velikosti zrn dosahuje  $d_{33}$  maximální hodnoty a při dalším zvětšování

zrn tato hodnota stagnuje, či naopak klesá. Tento jev vysvětlují tím, že ve velkých zrnech se může vyskytovat větší množství domén, které mohou v zrně zvyšovat napětí a bránit tak polarizaci [44].



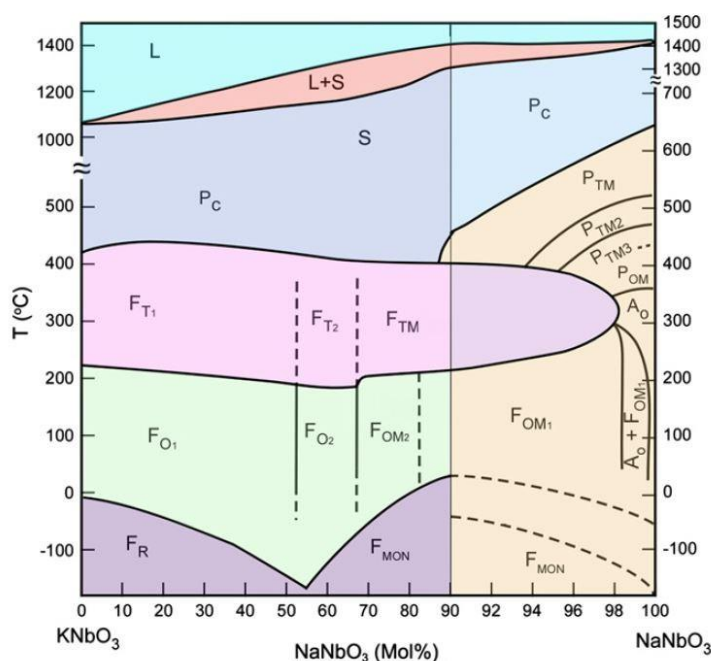
Obr. 13 Závislost  $d_{33}$ ,  $k_p$  a  $k_t$  na velikosti zrn. Upraveno dle [42]

Dopování BCZT systému jinými prvky bylo zkoumáno především za účelem snížení slinovacích teplot a následně i zvýšení piezoelektrických vlastností. Ty je možné zvýšit dopováním pomocí  $Y$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $B$ ,  $Bi$ ,  $Ce$  nebo  $Pr$ . Pro zvýšení  $Q_m$  bylo popsáno dopování pomocí  $Cr$ ,  $Mn$  a  $Co$  [32].

### 2.3.6 KNN

KNN je zkrácené označení pro binární piezokeramický systém  $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ . Vychází ze složek  $KNbO_3$  (KN) a  $NaNbO_3$  (NN), obě vykazují perovskitovou strukturu. Fázový diagram tohoto systému je na Obr. 14 [45]. Jak již bylo zmíněno v kapitole Tab. 4, v případě chemického složení  $x \approx 0,5$  se jedná do dnešní doby o nejvíce studovaný bezolovnatý piezokeramický materiál [32].

Výrazný piezoelektrický jev se v KNN vysvětluje přítomností PPT mezi ortorombickou a tetragonální fází. Podobně jako u MPB koexistují dvě fáze, které umožňují snazší polarizaci. Narozdíl od MPB je však PPT výrazně teplotně závislé, což vede ke značné teplotní nestabilitě piezoelektrických vlastností [45]. Kromě PPT se na výrazném piezoelektrickém jevu podílí i MPB, které se nachází v ortorombické fázi přibližně při složení  $x \approx 0,5$  a rozděluje tak tuto fázi na dvě fáze ortorombické [20].



Obr. 14 Fázový diagram KNN [45]

Nejstudovanější složení  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  vykazuje mezi teplotami přibližně  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ortorombickou mřížku, mezi teplotami přibližně  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  tetragonální mřížku [32]. Nad  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  je mřížka kubická, Curieova teplota je tedy  $T_C \approx 420\text{ }^{\circ}\text{C}$  [45]. Při tomto chemickém složení ( $x = 0,5$ ) vykazuje čisté KNN nejvyšší piezoelektrické vlastnosti  $d_{33} = 80\text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ,  $k_p = 0,36$ . S těmito hodnotami však KNN nemůže konkurovat PZT keramikám. Vyšších hodnot piezoelektrického koeficientu ( $d_{33} = 416\text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ,  $k_p = 0,61$ ) dosáhl poprvé Saito [31] při dopování  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  pomocí  $LiTaO_3$  a  $LiSbO_3$ , což potvrzuje, že lepších výsledků lze dosáhnout pomocí dopování [45]. Dopování pomocí  $Li$  způsobuje posun teploty ortorombicko – tetragonální ( $T_{O-T}$ ) fázové přeměny (PPT) blíže k pokojovým teplotám, což má za následek nárůst piezoelektrických vlastností materiálu. Dalšími možnými aditivami jsou například  $Ag$ ,  $Ba$ ,  $Ca$  zaujímající A-místa v perovskitové struktuře a  $Ta$ ,  $Sb$ ,  $Zr$  zaujímající B-místa. Důležité je podotknout, že s výjimkou  $Li$  přidáváním aditiv do KNN se současně se snižováním ( $T_{O-T}$ ) snižuje i  $T_C$  [45].

Díky důkladnému zkoumání byly pospány tři hlavní problémy, které komplikují přípravu a využití KNN piezokeramik. Jsou jimi těkavost alkalických prvků ( $K$ ,  $Na$ ) při zvýšených teplotách, nízká teplota solidu ( $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a špatná slinovatelnost [5].

## 2.4 Technologie keramických materiálů

Piezoelektrické keramiky lze zařadit do skupiny pokročilých keramických materiálů. Keramické materiály definujeme jako nekovové anorganické krystalické materiály, připravené z výchozí práškové suroviny slinováním za vysokých teplot [46]. Přípravu pokročilých keramických materiálů lze rozdělit do čtyř základních kroků [47]:

- Příprava a úprava prášku
- Tvarování keramického polotovaru (tzv. green body)
- Sušení a odstraňování pojiv
- Slinování

Sušení a odstraňování pojiv je krok nutný u složitějších příprav a tvarování prášků zejména mokkými a plastickými cestami, u některých jednoduchých metod není nutné tento krok zařazovat. V následujících podkapitolách tedy bude podrobněji popsána příprava prášků, tvarování green body a slinování.

### 2.4.1 Příprava a úprava prášku

Většina prášků nesplňuje dostatečné požadavky na to, aby z nich mohla být slinuta pokročilá keramika. Problémem bývá nejčastěji nestejnorodá velikost částic a jejich nerovnoměrná distribuce, nevhodný tvar částic nebo nehomogenita vícefázové práškové směsi [47; 48].

Prášky mají z různých důvodů (Van der Waalsovy síly, vlhkost, kapilární síly apod.) tendenci shlukovat se do aglomerátů či agregátů – velkých nejednotných shluků, které ve výsledném keramickém tělese způsobují přehnaný růst zrn, zvýšenou pórovitost nebo defekty či trhliny. Pro přípravu pokročilých keramických materiálů je tedy nutné aglomeráty a agregáty rozrušit. Toho je dosaženo pomocí mletí. Mletí prášku probíhá ve speciálním mlýnu pomocí intenzivního vzájemného pohybu mlecích těles (keramická tělesa různých tvarů a velikostí, nejčastěji vyrobena z  $Al_2O_3$  nebo  $ZrO_2$ ). Tato tělesa pomáhají rozbít aglomeraci a agregaci částic a dopomáhají větší homogenitě prášku [47].

Díky zmenšení velikosti částic prášku se zvětší celkový povrch prášku, což usnadňuje difuzi mezi jednotlivými částicemi při následném slinování. Rozlišujeme více druhů mlýnů, na nichž lze dosáhnout různých výsledných velikostí částic, při mletí různou dobu. Konstrukčně nejjednodušší je horizontální kulový mlýn, kterým však není možné dosáhnout dostatečně jemných prášků požadovaných pro některé aplikace. Jemnějších prášků lze dosáhnout v konstrukčně složitějších mlýnech, jakými jsou například attritorové, planetové nebo vibrační mlýny [48].

Rozlišujeme dva základní druhy mletí – suché a mokré. Při suchém mletí je v mlýnu pouze prášek a mlecí tělesa. Při mokré mletí je prášek rozpuštěn v kapalině (etanol, voda), což umožňuje vyšší rychlosti mletí, způsobuje lepší homogenizaci prášku (práškové směsi) a odstraňuje problém prašnosti. Omezením mokrého mletí je však možná reakce prášku s mlecím prostředím a nutnost následného sušení prášku, což u suchého mletí odpadá [48].

Váhový poměr prášek/mlecí prostředí/mlecí tělesa je různý v závislosti na typu mlýnu a na vlastnostech (např. rozpustnosti) keramického prášku. Vždy je však keramický prášek zastoupen nejmenším dílem [49].

## 2.4.2 Tvarování green body

Účelem tvarování je příprava práškového materiálu do požadovaného tvaru finálního keramického výrobku. Green body by mělo splňovat následující kritéria [47]:

- Homogenní struktura
- Minimum defektů (trhliny, nečistoty, bubliny, aj.)
- Minimální požadavky na zpracování slinutého tělesa

Rozeznáváme velké množství způsobů, kterými lze vytvarovat green body. V Tab. 5 jsou uvedeny nejčastější používané metody. Plastické tvarování a tvarování bez formy se využívá pro výrobu konkrétního tvaru výrobku, pro výrobu vzorků pro testování vlastností materiálů se využívají především metody suchého a mokrého tvarování, proto bude následující text popisovat pouze tyto metody [49].

Tab. 5 Přehled metod tvarování green body

|                     |                                    |
|---------------------|------------------------------------|
| Suché tvarování     | Uniaxiální (jednoosé) lisování     |
|                     | Izostatické lisování               |
| Mokrý tvarování     | Suspenní lití                      |
|                     | Metody přímé konsolidace (sol-gel) |
|                     | Tape casting                       |
| Plastické tvarování | Injekční vstřikování               |
|                     | Extruze                            |
| Tvarování bez formy | 3D tisk                            |
|                     | Robocasting                        |
|                     | Stereolitography                   |
|                     | Direct jet printing                |

### Suché tvarování

Suché tvarování je nejběžnější metodou přípravy finálního produktu z keramického prášku. Prášek se zpracovává bez použití nebo s minimálním použitím aditiv (např. plastifikátorů), pouze působením síly, tedy lisováním. Rozlišujeme dva druhy lisování, a to sice lisování uniaxiální a izostatické [47].

Uniaxiální lisování je nejběžnější a nejjednodušší metodou tvarování green body. Během uniaxiálního lisování je prášek stlačován působením síly podél jedné z jeho os do požadovaného tvaru. Ideální je, pokud je tvar jednoduchý a s malou výškou – tedy například tvar tabletky. U vyšších těles je problém s dosažením dostatečné hustoty prášku (a jejího nehomogenního rozložení) v green body. To totiž může při následném slinování způsobovat deformace nebo trhliny. Homogennějšího zhutnění prášku lze dosáhnout působením tlaku z obou stran v dané ose [47].

Při izostatickém lisování působí na keramický prášek, uzavřený v plastové nebo gumové formě, izostatický hydrostatický tlak. Lze tak dosáhnout lepšího a homogenního zhutnění prášku v green body na úkor méně přesných rozměrů, které omezuje forma, ve které je prášek uložen. Rozlišujeme dvě metody izostatického lisování, metodu mokrého a suchého vaku. Při používání mokrého vaku je prášek vložen do pružné formy a neprodyšně uzavřen. Následně se forma s práškem vloží do kapaliny, na kterou je vyvíjen tlak a prášek je tak hydrostaticky lisován. Při použití suchého vaku kapalina působí na formu jen z boku, horní a spodní část formy je neprodyšně uzavřena [47; 49].

### **Mokré tvarování**

Metody mokrého tvarování využívají suspenzí keramických prášků. Prášky jsou rozpuštěny v nízkomolekulárních rozpouštědlech. Při použití vhodně dispergovaných a stabilních suspenzí lze dosáhnout velmi vysoké kvality green body i výsledného keramického materiálu. Rozlišujeme tři základní druhy mokrého tvarování: suspenzní lití, metody přímé konsolidace a tape casting [47].

Při suspenzním lití se keramická suspenze vlije do porézní formy, která má díky kapilárnímu tlaku tendenci zbavovat suspenzi kapaliny. Keramické částice tak zůstávají osamoceny ve formě, prášek zaujímá její tvar. Důležité je, aby velikost částic byla větší, než je velikost pórů formy, aby nedocházelo k nasávání keramických částic do stěn formy [47].

Metoda přímé konsolidace (metody sol-gel) využívá přímé transformace keramické suspenze do green body. Suspenze je nalita do neporézní formy, kde je převedena v gel pomocí chemické nebo fyzikální reakce. S keramickou suspenzí ve formě gelu je snadnější manipulace, částice jsou navíc rovnoměrně rozmístěny ve tvaru požadovaného pro green body [47].

Tape casting spočívá v kontrolovaném tažení keramické suspenze po nosném povrchu a vytváření tenkých keramických filmů [47].

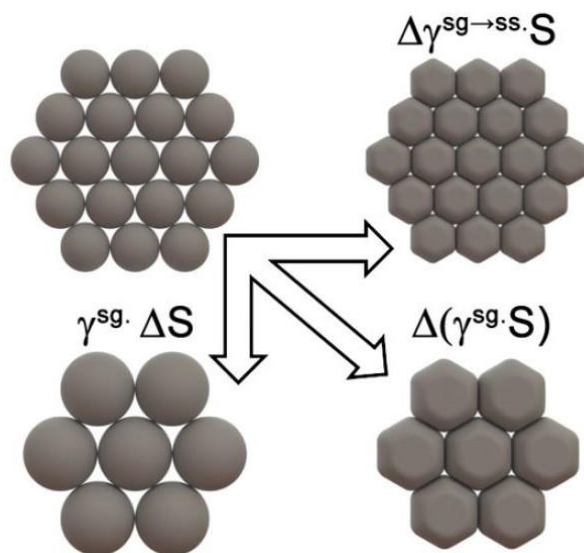
### **2.4.3 Slinování**

Slinování je důležitým a nezbytným krokem přípravy keramického materiálu, který velmi výrazně ovlivňuje jeho mikrostrukturu a výsledné vlastnosti. Jedná se o nevratný proces, kdy za zvýšené teploty pomocí difuze jednotlivých atomů vzniká hutné keramické těleso. Slinuté těleso má vyšší hustotu (smrští se), pevnost i další mechanické a funkční vlastnosti vzhledem ke green body. Hnací silou slinovacího procesu je snižování povrchové energie systému. Povrchová energie volných keramických částic je větší než povrchová energie hranic zrn ve slinutém keramickém tělese. Celkovou změnu povrchové energie systému lze vyjádřit následující rovnicí [47]:

$$\Delta(\gamma^{sg}S) = \Delta\gamma^{sg \rightarrow ss}S + \gamma^{sg}\Delta S, \quad (15)$$

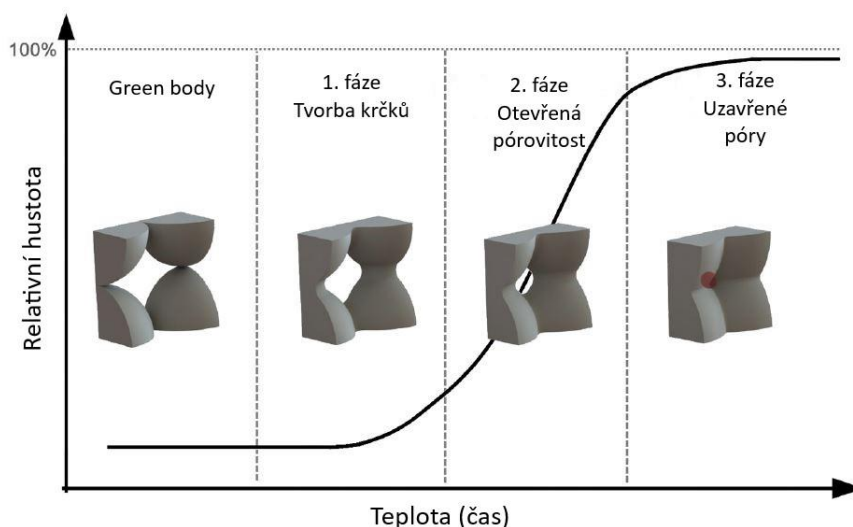


kde  $\gamma^{sg}$  je povrchová energie rozhraní pevná látka (částice keramického prášku) – vzduch,  $\Delta\gamma^{sg \rightarrow ss}$  je změna povrchové energie při vzniku hranic zrn slinováním,  $S$  je povrch (plocha) neslinutého keramického prášku a  $\Delta S$  je celková změna povrchu rozhraní pevná látka – vzduch způsobená hrubnutím částic (zrn). Oba členy na pravé straně rovnice (15) jsou záporné, tedy ke snížení povrchové energie může přispět jak slinutí keramického prášku, tak zhrubnutí zrn. Schématický nákres můžeme pozorovat Obr. 15 [47].



Obr. 15 Schématický nákres snižování energie keramických částic [47]

Během slinování green body rozeznáváme tři charakteristické fáze (Obr. 16). V první fázi slinování dochází k tvorbě krčků mezi jednotlivými částicemi. Je zesílena pevnost tělesa, smrštění je v řádu jednotek procent. Ve druhé fázi slinování je vytvořena souvislá síť otevřených pórů napříč keramickým tělesem. Tyto otevřené póry se postupně smršťují až do situace, kdy zaujímají přibližně pouze 8 % celkového objemu tělesa (je dosaženo relativní hustoty 92 %). V tuto chvíli nastává třetí fáze, kdy se z otevřených pórů stávají póry uzavřené, které jsou izolované od povrchu tělesa [47]. Tyto uzavřené póry se dále zmenšují za podmínky, že nejsou obklopeny více jak 6 zrn [48].



Obr. 16 Slinovací křivka. Upraveno dle [47]

Samotné slinovací procesy lze rozdělit do dvou hlavních kategorií – beztlaké slinování a slinování za pomoci tlaku (viz Obr. 16). Beztlaké slinování je metoda velice jednoduchá. Parametry, které můžeme ovlivnit, jsou teplotní režim (teplota slinování a délka výdrže na této teplotě, rychlost ohřevu a chlazení) a typ pecní atmosféry. Rozlišujeme několik typů beztlakého slinování. Nejjednodušším je konvenční slinování, při kterém je keramické těleso zahřáto určitou rychlostí na slinovací teplotu, ze které je po určité výdrži opět zchlazeno. Pokročilejší je metoda je dvoustupňové slinování (TSS – z anglického *Two Step Sintering*), při kterém je nejprve těleso ohřáto na teplotu tak, aby slinulo na nejméně 75 % relativní hustoty, a následně rychle zchlazeno na nižší teplotu, na které zůstává delší dobu (až desítky hodin), dokud není dosaženo maximálního možného zhutnění. Výhodou dvoustupňového slinování je dosažení vysoké relativní hustoty a zároveň zachování jemnozrnné struktury. Dalším typem beztlakého slinování je například slinování za pomoci mikrovln [47].

Tab. 6 Přehled slinovacích procesů

|                           |                                       |
|---------------------------|---------------------------------------|
| Beztlaké slinování        | Konvenční slinování                   |
|                           | Dvoustupňové slinování                |
|                           | Mikrovlnné slinování                  |
| Slinování za pomoci tlaku | HIP ( <i>Hot isostatic pressing</i> ) |
|                           | HP ( <i>Hot pressing</i> )            |
|                           | SPS ( <i>Spark plasma sintering</i> ) |

Slinování za pomoci tlaku je výhodným postupem pro přípravu keramik pro pokročilé aplikace (např. transparentní keramika). Tlak přispívá ke hnací síle slinování a je možné tak dosáhnout většího zhutnění. Nevýhodou všech metod slinování za pomoci tlaku je jejich vysoká cena. Nejčastěji využívanými jsou metody HIP, HP a SPS (viz Tab. 6) [47].

Při HIP je využíváno izostatického tlaku plynu (nejčastěji Argon) a současně vysoké slinovací teploty, která však může být snížena ve srovnání s konvenčním beztlakým slinováním. Výhodou této metody je působení homogenního tlaku během slinování, což umožňuje velmi dobré zhutnění keramického tělesa, zotavení některých defektů a díky možnosti snížit slinovací teplotu získání jemnozrnné mikrostruktury a tím některých pokročilých vlastností (transparentnost, zvýšené mechanické vlastnosti). Metoda HP kombinuje tvarování keramického tělesa (uniaxiální tlak) se slinováním v jednom kroku. U metody SPS je použita kombinace mechanického tlaku (podobně jako u HP) a pulzu elektrického pole k velmi rychlému slinutí keramického tělesa [47].

## 2.5 Příprava BCZT a její vliv na vlastnosti

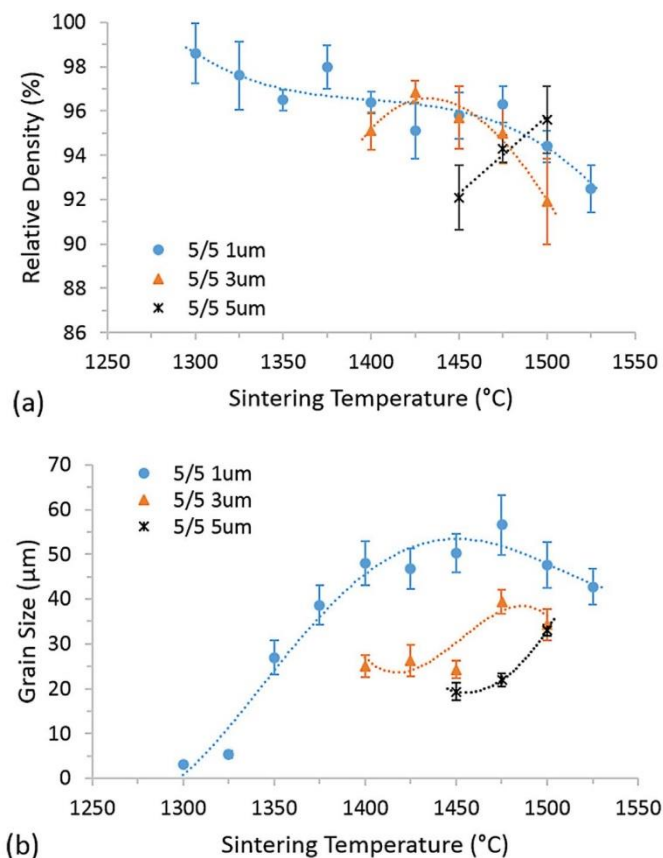
V současnosti lze přípravu BCZT rozdělit do dvou směrů. Nejběžnější je příprava pomocí reakce prekurzorů ( $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  navážených v poměru dle požadovaných stechiometrických koeficientů výsledné směsi) v tuhé fázi (SSR – z anglického *solid state reaction*) [44; 50; 51]. Méně běžnou, ale taktéž studovanou metodou, je chemická sol-gel syntéza prášků [43; 51].

Důležitým krokem při přípravě BCZT pomocí SSR je mletí prekurzorů sloužící k homogenizaci směsi prášků a snížení velikosti částic. Nejčastěji je využíváno jednoduchého kulového mlýnu, ve kterém je směs mleta různě dlouho, od 5 do 24 hodin [41; 44; 52]. Bai a kol. [44] následně do procesu zařazují i vibrační a planetové mletí pro dosažení jemnějších částic (až  $1\ \mu m$ ). Takto jemný prášek umožnil kvalitní slinutí za nižších teplot ( $1300 - 1350\ ^\circ C$ ), zatímco při vyšších teplotách ( $\geq 1350\ ^\circ C$ ) nastal výrazný nárůst zrn, a v porovnání s hrubšími prášky ( $3\ \mu m$ ,  $5\ \mu m$ ) bylo dosaženo nižších hodnot  $d_{33}$  [44].

Po namletí prášků následuje velmi důležitý krok v podobě kalcinace. Při kalcinaci je namletý prášek ohřát na zvýšenou teplotu, během které promísené prekurzory chemicky zreagují a vytvoří požadovanou BCZT fázi a danou (perovskitovou) strukturu [13]. Teplota, za které je prášek podroben kalcinaci, má výrazný vliv na výsledné vlastnosti [52]. Wang a kol. [52] kalcinovali vzorky při  $1000, 1100, 1200$  a  $1300\ ^\circ C$  a následně je slinoval při teplotách  $1520, 1530, 1540$  a  $1550\ ^\circ C$ . Výsledkem jeho pozorování byl fakt, že se vzrůstající teplotou kalcinace vzrůstá relativní hustota, zatímco se vzrůstající teplotou slinování má relativní hustota tendenci klesat (toto platí pouze pro teploty slinování  $\geq 1500\ ^\circ C$ , viz další odstavec). Stejný vliv pak mají teploty kalcinace a slinování na velikost zrn, kdy se stoupající teplotou roste i velikost zrn. Obecně lze říci, že teplota kalcinace více ovlivňuje relativní hustotu materiálu oproti teplotě slinování, která více ovlivňuje velikost zrn [52]. Doba výdrže na kalcinační teplotě je v řádu jednotek hodin [50; 53; 54].

Vliv slinování a slinovacího procesu na vlastnosti BCZT zkoumala řada autorů [44; 52; 54; 55]. Mishra [54] popisuje nárůst relativní hustoty a velikosti zrn při nárůstu teploty slinování z  $1300\ ^\circ C$  na  $1400\ ^\circ C$ . Současně také rostly  $d_{33}$ ,  $\epsilon_r$ ,  $\tan \delta$  a  $T_C$ . Bai a kol. [44] vážou vliv slinovací teploty na mikrostrukturu dohromady s velikostí částic prášku, ze kterého byl vzorek připraven, viz Obr. 17. Nejlepšího  $d_{33} = 466\ pC \cdot N^{-1}$  dosáhli s  $5\ \mu m$  práškem slinovaným za teploty  $1475\ ^\circ C$ . Vyšší slinovací teploty ( $1520, 1530, 1540$  a  $1550\ ^\circ C$ ) popisují Wang a kol. [52], kteří pozorují pokles relativní hustoty se zvyšující se slinovací teplotou, při teplotě  $1550\ ^\circ C$  však opět nepatrně narůstá. Velikost zrn má se zvyšující se slinovací teplotou rostoucí tendenci. Nejlepších piezoelektrických vlastností  $d_{33} = 650\ pC \cdot N^{-1}$ ,  $k_p = 0,53$  pak dosáhl vzorek slinovaný na  $1540\ ^\circ C$  [52].

Studován byl i vliv různých metod slinovacích procesů jako SPS [42; 56], dvoustupňové slinování [42], ZTS (*zero time sintering*) [55], mikrovlnné slinování [57], nebo HP [58] na vlastnosti BCZT. Mikrovlnné a dvoustupňové slinování, HP i SPS se ukázaly jako metody vhodné pro přípravu kvalitních BCZT keramik. V případě [56] bylo dosaženo i kvalitních optických vlastností (transparentnosti) dané keramiky, což svědčí o vynikající struktuře keramiky. Hao a kol. [42] sice také uvádí výbornou relativní hustotu a velmi jemná zrna v případě SPS (a dvoustupňového slinování), zároveň ale pozoruje velmi slabé piezoelektrické vlastnosti z důvodů, které byly popsány v kapitole 2.3.5.



Obr. 17 a) Vliv slinovací teploty na relativní hustotu b) Vliv slinovací teploty na velikost zrn [44]

Sol-gel syntéza BCZT keramik se jeví také jako vhodná metoda přípravy [43; 51]. Je náročnější na přípravu prášků oproti SSR, pomocí sol-gel syntézy však můžeme dosáhnout velmi homogenní jemnozrnné struktury a vysoké relativní hustoty i při nižších teplotách kalcinace ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ) a slinování ( $\sim 1300^\circ\text{C}$ ) [43]. Výsledný efekt se shoduje s tím, jak Bai a kol. [44] popsali vliv hrubosti prášku na výslednou mikrostrukturu při různých teplotách slinování (viz Obr. 17). Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3.5, velmi jemnozrnná struktura vykazuje velmi slabý piezoelektrický jev. Z tohoto důvodu je tedy vhodné slinovat při vyšších teplotách (i na úkor případného poklesu relativní hustoty), aby mohl proběhnout růst zrn. Piezoelektrický koeficient poté může dosáhnout vysokých hodnot  $d_{33} = 504 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$  ( $T_s = 1420^\circ\text{C}$ ) [51],  $d_{33} = 411 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$  ( $T_s = 1425^\circ\text{C}$ , velikost zrn cca  $36 \mu\text{m}$ ) [43].



## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Postup experimentů

V první fázi experimentů byly použity keramické BCZT prášky připravené v roce 2013 v rámci projektu GAČR P108/13-09967S. Z těchto prekurzorů bylo připraveno celkem 14 vzorků uniaxiálním a následně izostatickým lisováním při tlaku 300 MPa, které byly následně slinuty při 1400 a 1500 °C. Na všech vzorcích byla vyhodnocena relativní hustota, u 4 vybraných vzorků s nejvyšší relativní hustotou byla vyhodnocena i mikrostruktura (velikost zrn) a změřeny piezoelektrické vlastnosti.

V druhé fázi experimentů byl dle těchto výsledků zvolen postup přípravy BCZT keramiky za účelem dosažení co nejlepší mikrostruktury a eliminace možného vlivu vystárnutí práškového materiálu. Připravený BCZT prášek byl také lisován izostatickým tlakem 300 MPa a následně slinován při teplotách 1300, 1400 a 1500 °C. U těchto vzorků byla vyhodnocena pouze relativní hustota a velikost zrn, piezoelektrické vlastnosti nemohly být vyhodnoceny z důvodu nefunkčnosti měřícího přístroje v době, kdy byly vzorky připraveny.

### 3.2 Příprava keramických práškových materiálů

#### 3.2.1 Přípravné experimentální práce

Pro vstupní experimentální práce byly použity práškové keramické materiály připravené v roce 2013, mleté v planetovém mlýnu odlišnou dobu a v odlišných nádobách. Příprava těchto prášků je popsána v [59]. V Tab. 7 je uveden přehled prášků (doby mletí a mlecí nádoby) a jejich medián distribuce částic.

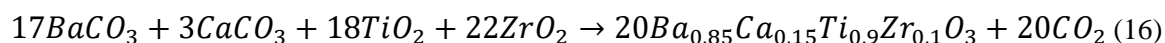
Tab. 7 Doba mletí BCZT prášků a medián jejich velikosti částic [59]

| Prášek | Doba mletí [h] | Mlecí nádoba   | Medián velikosti částic [ $\mu\text{m}$ ] |
|--------|----------------|----------------|---|
| 1      | 2              | $\text{ZrO}_2$ | 0,73                                      |
| 2      | 4              |                | 0,76                                      |
| 3      | 6              |                | 0,75                                      |
| 4      | 8              |                | 0,72                                      |
| 5      | 2              | PA (polyamid)  | 0,81                                      |
| 6      | 4              |                | 0,70                                      |
| 7      | 6              |                | 0,69                                      |
| 8      | 8              |                | 1,17                                      |

#### 3.2.2 Příprava práškového keramického materiálu

Keramický práškový materiál BCZT použitý v následných experimentech byl připraven pomocí reakce prekurzorů v tuhé fázi (SSR). Byly použity prekurzory  $\text{BaCO}_3$  (Dakram, Velká Británie, 99,9 %),  $\text{CaCO}_3$  (Lachner, Česká republika, 99,7 %),  $\text{ZrO}_2$  (Dakram, Velká Británie, 99,5 %)  $\text{TiO}_2$  (Dakram, Velká Británie, 99,9 %), které byly naváženy dle

stechiometrických koeficientů podle rovnice 16, v Tab. 8 jsou uvedeny hmotnosti jednotlivých prekurzorů pro směs o hmotnosti 10 g. Směsi prekurzorů o hmotnosti 4×10 g byla navážena na laboratorních vahách EG 420-3NM (KERN, Německo) s přesností 0,001 g.



Tab. 8 Hmotnosti prekurzorů

| Prekurzor                               | Hmotnost [g] |
|---|--------------|
| $BaCO_3$                                | 6,2832       |
| $CaCO_3$                                | 0,5624       |
| $ZrO_2$                                 | 0,4616       |
| $TiO_2$                                 | 2,6929       |
| $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_3$ | 10           |

Pro homogenizaci a zmenšení velikosti částic práškové směsi byl použit planetový mlýn se čtyřmi mlecími polyamidovými (PA) nádobami. Do každé mlecí nádoby bylo vloženo 10 g práškové směsi, 100 g  $ZrO_2$  kuliček o průměru 5 mm a 200 ml ethanolu. Směs byla mleta po dobu 6 hodin. Po mletí byla směs 12 hodin sušena při teplotě 40 °C.

Po vysušení byl prášek nadrcen v třecí misce a prosetý přes 300 µm síto. Následovala kalcinace, která byla provedena při teplotě 1250 °C po dobu 2 hodin v  $Al_2O_3$  nádobách. Po kalcinaci byl materiál znovu mlet v planetovém mlýnu. Do každé PA nádoby bylo vloženo 9,5 g práškové směsi, 95 g  $ZrO_2$  kuliček a 200 ml ethanolu. Následovalo sušení po dobu 20 hodin při teplotě 40 °C. Vysušený prášek byl drcen minimálně 15 minut v třecí misce, pro rozrušení aglomerátů vzniklých při vysušení a následně proset přes 300 µm síto. Část prášku byla odebrána pro vyhodnocení velikosti částic laserovou difrakcí (PSA – *particle size analysis*).

### 3.3 Příprava green body

Green body byla připravena u všech práškových materiálů shodným způsobem. Prvním krokem při tvarování green body bylo uniaxiální lisování, pomocí kterého byly připraveny tablety o průměru 12 mm. Vždy 1 g prášku byl vložen do ocelové formy o průměru 12 mm a tlakem 20 MPa na lisu BSML 21 (BRIO Hranice, Česká republika) byly připraveny vzorky ve tvaru tablet.

Tabletky byly následně vloženy do pryžových obalů (běžně používaných jako kryty ultrazvukových sond), ze kterých byl pomocí vývěvy odčerpán vzduch. Obaly s tabletami byly vloženy do izostatického lisu KIP 300E (P/O/Weber, Německo), ve kterém byly zatíženy hydrostatickým tlakem 300 MPa. Poté byly vzorky vyjmuty z formy a sušeny 12 hodin při 40 °C.

### 3.4 Slinování

Tvarováním byly připraveny od každého práškového materiálu pro vstupní experimenty 2 vzorky, celkem tedy 14 vzorků. Jeden vzorek byl slinován na 1400 °C, druhý na 1500 °C v peci HT 1700C (Clasic, Česká republika). Výdrž na obou teplotách byla 1 hodina. Ohřívání i ochlazování bylo uskutečněno rychlostí 3 °C/min.

V případě keramického prášku připraveného pro následné experimenty byla vyliisovaná tableta rozříznuta na čtvrtiny, které byly následně slinovány v peci HT 1700C (Clasic, Česká republika) při teplotách 1300, 1400 a 1500 °C po dobu 1 hodiny. Rychlost ohřívání i ochlazování byla 3 °C/min.

### 3.5 Měření relativní hustoty vzorků

Pro stanovení relativní hustoty vzorků bylo použita tzv. Archimédova metoda trojího vážení (EN 623-2). Vzorky byly nejprve vysušeny po dobu 12 hodin pod infralampou a zváženy ( $m_1$ ). Pro vážení byly použity váhy XSE 105 (Mettler Toledo, USA) s přesností 0,1 mg. Následně byly ve skleněné nádobě vloženy do exsikátoru. Pomocí vývěvy byl z exsikátoru odčerpáván vzduch a po 30 minutách byly vzorky pomalu zatopeny destilovanou vodou (díky vakuu měla možnost voda penetrovat do všech pórů). Po 30 minutách byly vzorky vyjmuty z exsikátoru a byly ponechány minimálně 30 minut odstát na vzduchu.

Vodou penetrované vzorky byly nejprve zváženy, zatímco byly nadnášeny vodou ( $m_2$ ), následně byly povrchově osušeny a opět zváženy ( $m_3$ ). Z naměřených hmotností byla vypočítána relativní hustota dle následujícího vzorce:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot 100, \quad (17)$$

kde  $\rho_{rel}$  [%] je výsledná relativní hustota,  $\rho_{teor}$  [ $kg \cdot m^{-3}$ ] je teoretická hustota daného vzorku (zjištěná pomocí rentgenové difraktometrie – XRD) a  $\rho_{H_2O}$  [ $kg \cdot m^{-3}$ ] je hustota vody určená dle následujícího vzorce:

$$\rho_{H_2O} = \left( \frac{0,997 - 0,9984}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} \right) + 0,9984, \quad (18)$$

kde  $T_{H_2O}$  [°C] je teplota destilované vody při měření. Celý tento proces byl celkem třikrát opakován pro zajištění dostatečné přesnosti a zjištění chyby měření.



### 3.6 Příprava vzorků pro pozorování mikrostruktury

#### 3.6.1 Broušení a leštění

Slinuté vzorky byly zasypány polystyrenem a vloženy do pece na 30 minut při teplotě 220 °C. Polystyren se roztavil a dokonale obklopil vzorek. Po vychladnutí byl vzorek pevně uchycený v polystyrenu, což usnadnilo následnou manipulaci. Takto připravené vzorky byly broušeny a leštěny pomocí přístroje TegraPol-25 (Struers, Německo). Režim broušení a leštění je uvedený v Tab. 9. Vyleštěné vzorky byly vyjmuty z polystyrenu pomocí opětovného ohřátí v peci a roztavení polystyrenu (30 minut, 220 °C).

Tab. 9 Režim broušení a leštění slinutých keramik

| Krok | Leštící kotouč a suspenze                             | Otáčky<br>[1/min] | Přítlačná síla<br>[N] | Čas<br>[min] |
|------|---|-------------------|-----------------------|--------------|
| 1    | Kotouč MD-Piano 120<br>Voda                           | 300               | 30                    | Dle potřeby  |
| 2    | Kotouč MD-Piano 220<br>Voda                           | 300               | 30                    | 5            |
| 3    | Kotouč MD-Largo<br>Suspenze DiaPro Allegro/Largo 9 µm | 150               | 20                    | 10           |
| 4    | Kotouč MD-Largo<br>Suspenze DiaPro Dac 3 µm           | 150               | 20                    | 10           |
| 5    | Plátno MD-Dac<br>Suspenze DiaPro Dac 3 µm             | 150               | 20                    | 5            |
| 6    | Kotouč MD-Largo<br>Suspenze DiaPro NapB 1 µm          | 150               | 15                    | 10           |
| 7    | Plátno MD-Dac<br>Suspenze DiaPro NapB 1 µm            | 150               | 15                    | 5            |

#### 3.6.2 Tepelné leptání

Tepelné leptání bylo provedeno v peci HT 1700C (Clasic, Česká republika), při teplotě o 100 °C nižší, než byla teplota slinování daného vzorku po dobu 10 minut. Rychlost ohřevu i chladnutí byla zvolena 20 °C/min. Po vychladnutí na teplotu 300 °C byla pec vypnuta a probíhalo samovolné chladnutí.

#### 3.6.3 Vyhodnocení mikrostruktury

Mikrostruktura vzorků byla pozorována na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM). Na snímcích mikrostruktury bylo provedeno měření průměrné velikosti zrn pomocí lineární průsečíkové metody dle normy ČSN EN 623-3 (průměrná velikost zrn byla vynásobena hodnotou 1,56 pro vyhodnocení prostorové velikosti zrn).

### 3.7 Piezoelektrické vlastnosti

Piezoelektrické a dielektrické vlastnosti byly měřeny na přístroji aixPES (aixACCT, Německo) nepřímou metodou [2; 17].

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Keramické prášky pro vstupní experimenty

#### 4.1.1 Velikost částic

V Tab. 10 jsou vyneseny hodnoty mediánu velikosti částic práškových keramických materiálů pro vstupní experimenty (označeny 1–8). Velikosti částic totožných práškových materiálů (1–8) zjištěných stejnou metodou (laserovou difrakcí) a na stejném zařízení, ale již v době jejich přípravy v roce 2013, jsou uvedeny v Tab. 7.

Tab. 10 Medián velikosti částic práškových keramických materiálů

| Prášek | Doba mletí [h] | Mlecí nádoba     | Medián velikosti částic [ $\mu\text{m}$ ] |
|--------|----------------|------------------|---|
| 1      | 2              | ZrO <sub>2</sub> | 1,85                                      |
| 2      | 4              |                  | 1,75                                      |
| 3      | 6              |                  | 1,90                                      |
| 4      | 8              |                  | 1,67                                      |
| 5      | 2              | PA (polyamid)    | 1,38                                      |
| 6      | 4              |                  | 1,20                                      |
| 7      | 6              |                  | 1,27                                      |
| 8      | 8              |                  | 0,94                                      |

Z Tab. 7 a Tab. 10 je patrný nárůst mediánu velikosti částic keramických prášků (1–8) od doby jejich přípravy v roce 2013 do doby jejich dalšího využití v rámci této práce. Tento nárůst je zřejmě způsoben aglomerací částic do větších shluků (pravděpodobně z důvodu zvlhnutí prášku, který byl skladován v atmosférických podmínkách). Jediný prášek číslo 8 dosáhl nižšího mediánu jak při měření v roce 2013, rozdíl je však v řádu chyby měření.

#### 4.1.2 Relativní hustota

Naměřené hodnoty relativních hustot vzorků slinovaných při teplotách 1400 a 1500 °C jsou uvedeny v Tab. 11 a Tab. 12 (Pozn.: V Tab. 12 jsou kurzívou označeny vzorky, u kterých byla následně vyhodnocena velikost zrn a piezoelektrické vlastnosti.), jejich závislosti na době mletí jsou na Obr. 18 a Obr. 19.

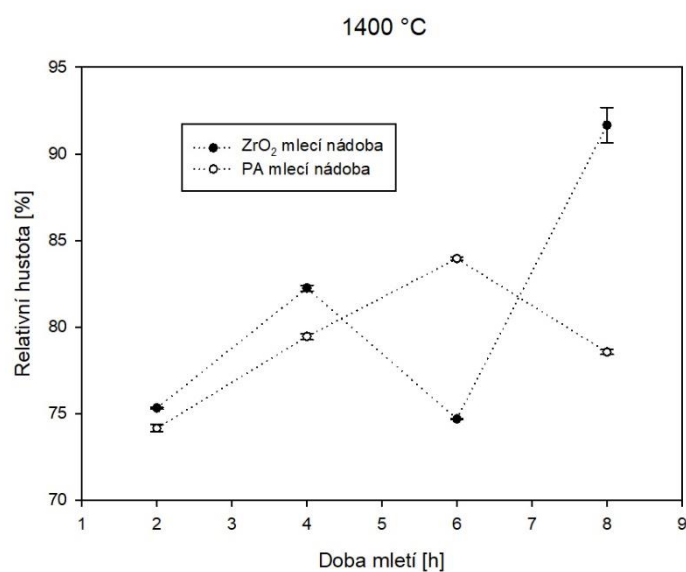
Při vyhodnocení výsledných hodnot relativní hustoty vzorků pro materiály 1–8 je patrná zřejmá závislost výsledků na teplotě slinování. Podle očekávání při 1500 °C bylo dosaženo vyšších hodnot relativní hustoty než při teplotě 1400 °C. Při porovnání vlivu doby mletí na výslednou relativní hustotu lze v případě PA nádob vyzorovat při teplotách slinování 1400 a 1500 °C shodnou závislost, s lokálním maximem relativní hustoty vždy odpovídající 6 hodinám mletí. V případě ZrO<sub>2</sub> nádob je při teplotě 1500 °C patrná stoupající tendence relativní hustoty s prodlužující se dobou mletí s maximem při 8 hodinách. Zároveň však (s výjimkou 8 hodinového mletí) dosahují relativní hustoty nižších hodnot v porovnání se vzorky mletými v PA nádobách. Při slinování při 1400 °C v ZrO<sub>2</sub> nádobách není patrná závislost relativní hustoty na době mletí práškové směsi.

Tab. 11 Relativní hustota vzorků z výchozích prášků slinovaných při 1400 °C

| Prášek | Teplota slinování [°C] | Relativní hustota [%] | s/n [%/-] <sup>3</sup> |
|--------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1      | 1400                   | 75,32                 | 0,05/3                 |
| 2      |                        | 82,25                 | 0,17/3                 |
| 3      |                        | 74,70                 | 0,02/3                 |
| 4      |                        | 91,66                 | 1,03/3                 |
| 5      |                        | 74,16                 | 0,20/3                 |
| 6      |                        | 79,46                 | 0,18/3                 |
| 7      |                        | 83,95                 | 0,09/3                 |
| 8      |                        | 78,56                 | 0,15/3                 |

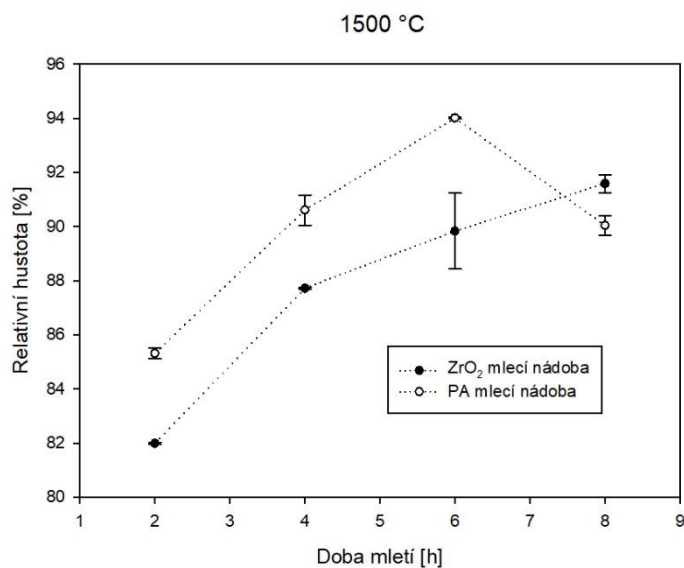
Tab. 12 Relativní hustota vzorků z výchozích prášků slinovaných při 1500 °C

| Prášek | Teplota slinování [°C] | Relativní hustota [%] | s/n [%/-] |
|--------|------------------------|-----------------------|-----------|
| 1      | 1500                   | 81,99                 | 0,04/3    |
| 2      |                        | 87,72                 | 0,04/3    |
| 3      |                        | 89,83                 | 1,40/3    |
| 4      |                        | 91,59                 | 0,33/3    |
| 5      |                        | 85,31                 | 0,20/3    |
| 6      |                        | 90,61                 | 0,56/3    |
| 7      |                        | 94,01                 | 0,04/3    |
| 8      |                        | 90,03                 | 0,36/3    |



Obr. 18 Závislost relativní hustoty vzorků slinovaných za teploty 1400 °C na době mletí výchozích prášku

<sup>3</sup> s je směrodatná odchylka, n je počet měření (stejně pro všechny tabulky)



Obr. 19 Závislost relativní hustoty vzorků slinovaných za teploty 1500 °C na době mletí výchozích prášků

Kachlík [59] ze stejných prášků vyhodnotil podobné závislosti, avšak s vyššími hodnotami relativních hustot (nejvyšší relativní hustoty také dosáhl při mletí v PA nádobách po dobu 6 hodin). Nižší relativní hustoty jsou způsobené opětovnou aglomerací a degradací keramických prášků od doby, kdy byly zpracovány Kachlíkem a v této práci a odpovídá to výsledkům naměřené velikosti částic.

Na základě výše uvedených výsledků byly nové vzorky připravované z práškových materiálů mletých v planetovém mlýnu v PA nádobách po dobu 6 hodin. Vyhodnocení jejich mikrostruktury je v kapitole 4.2.

#### 4.1.3 Velikost zrn

Pro vyhodnocení velikosti zrn a měření piezoelektrických vlastností byly zvoleny vzorky mleté po dobu 6 a 8 hodin v  $ZrO_2$  a v PA nádobách, slinované při teplotě 1500 °C (viz Tab. 12). V Tab. 13 jsou uvedeny velikosti zrn vzorků připravených z výchozích keramických prášků.

Tab. 13 Velikost zrn vzorků z výchozích prášků

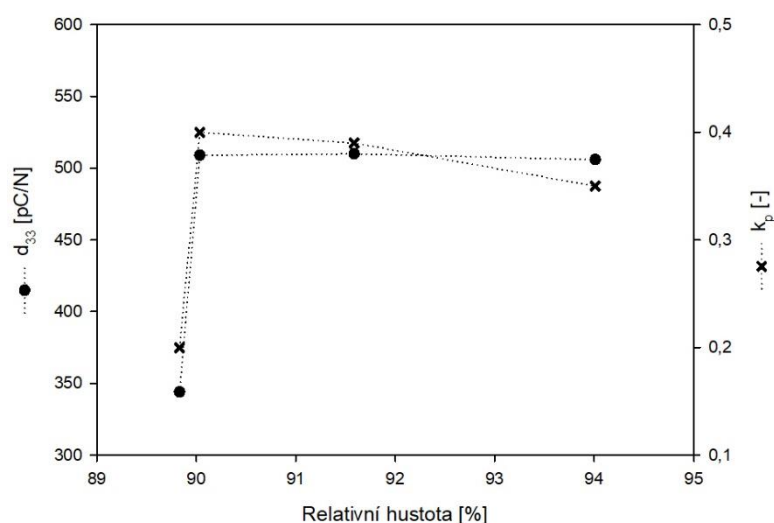
| Prášek | Teplota slinování [°C] | Průměrná velikost zrn [ $\mu\text{m}$ ] | s/n [ $\mu\text{m}/-$ ] |
|--------|------------------------|---|-------------------------|
| 3      | 1500                   | 20,8                                    | 3,1/15                  |
| 4      |                        | 35,9                                    | 5,4/15                  |
| 7      |                        | 30,1                                    | 4,3/15                  |
| 8      |                        | 22,6                                    | 4,5/15                  |

#### 4.1.4 Piezoelektrické vlastnosti

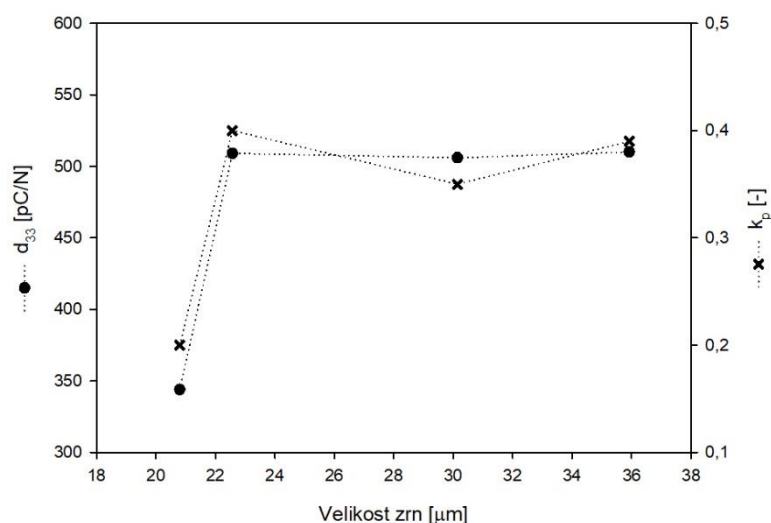
V Tab. 14 jsou uvedeny naměřené hodnoty piezoelektrických a dielektrických vlastností vzorků z výchozích keramických prášků. Na Obr. 20 a Obr. 21 jsou vyneseny závislosti  $d_{33}$  a  $k_p$  na relativní hustotě, respektive velikosti zrn vzorků, na Obr. 22 a Obr. 23 jsou vyneseny závislosti  $\epsilon_r$ ,  $\tan(\delta)$  a  $Q_m$  na relativní hustotě, respektive velikosti zrn vzorků.

Tab. 14 Piezoelektrické vlastnosti keramického prášku pro vstupní experimenty

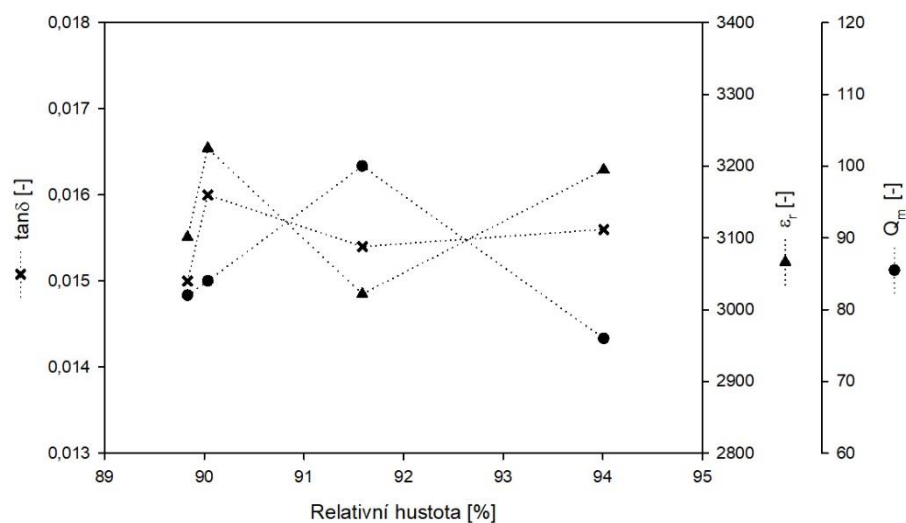
| Prášek | $d_{33}$ [pC/N] | $k_p$ [-] | $\epsilon_r$ [-] | $\tan(\delta)$ [-] | $Q_m$ [-] | $P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ] | $S_r$ [%] |
|--------|-----------------|-----------|------------------|--------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|
| 3      | 344             | 0,20      | 3101             | 0,0150             | 82        | 9,6                                 | 0,11      |
| 4      | 510             | 0,39      | 3022             | 0,0154             | 100       | 8,8                                 | 0,11      |
| 7      | 506             | 0,35      | 3195             | 0,0156             | 76        | 8,2                                 | 0,13      |
| 8      | 509             | 0,40      | 3225             | 0,0160             | 84        | 8,2                                 | 0,13      |



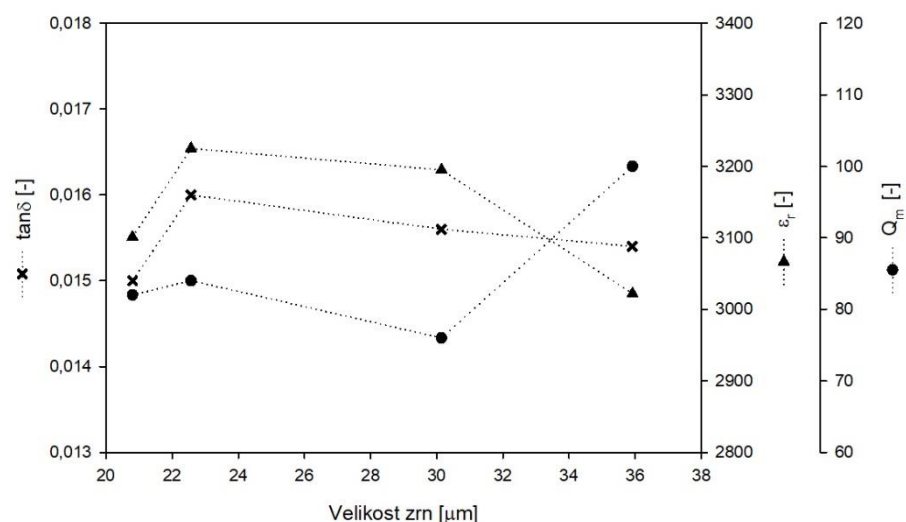
Obr. 20 Závislost  $d_{33}$  a  $k_p$  na relativní hustotě vzorků z výchozích prášků



Obr. 21 Závislost  $d_{33}$  a  $k_p$  na velikosti zrn vzorků z výchozích prášků



Obr. 22 Závislost  $\epsilon_r$ ,  $\tan(\delta)$  a  $Q_m$  na relativní hustotě vzorků z výchozích prášků



Obr. 23 Závislost  $\epsilon_r$ ,  $\tan(\delta)$  a  $Q_m$  na velikosti zrn vzorků z výchozích prášků

Z hlediska piezoelektrických vlastností lze připravené vzorky považovat za kvalitní piezokeramiky odpovídající výsledkům uvedeným i v jiných pracích [42; 44; 52]. V porovnání s PZT se tyto připravené vzorky řadí na úroveň měkkých PZT piezokeramik. Jedině parametr  $k_p$  svými hodnotami nedosahuje úrovně měkkých PZT piezokeramik, což je však pro BCZT typické – i práce s nejlepšími výsledky  $k_p$  nedosahují průměrných hodnot  $k_p$  měkkých PZT piezokeramik.

Z Obr. 20 a Obr. 21 lze vypočítat téměř shodnou závislost  $d_{33}$  a  $k_p$  na relativní hustotě a velikosti zrn, která pro relativní hustoty nad ~90 % a velikosti zrn nad ~22 μm zůstává konstantní. Pod touto hranicí hodnota  $d_{33}$  klesá z ~500 pC/N na hodnotu ~340 pC/N, v případě  $k_p$  z ~0,4 na ~0,2. Za povšimnutí určitě stojí fakt, že pokles na dvě třetiny hodnoty  $d_{33}$  je mezi dvěma vzorky, které se liší desetinami procenta v relativní hustotě a jednotkami μm ve velikosti zrn, tedy jde o velice ostrou hranici.

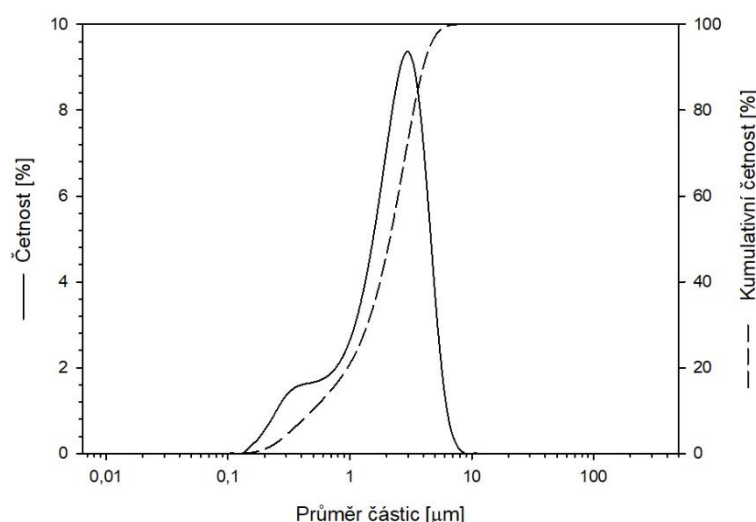
Podobný pokles v souvislosti s velikostí zrn popsali Hao a kol. [42], kteří však jako hranici tohoto poklesu uvedli přibližně hodnotu  $10\ \mu\text{m}$ . Důvod tohoto poklesu byl popsán v kapitole 2.3.5. Obdobně Bai a kol. [44] ve své práci popisují (v případě vzorků z  $5\ \mu\text{m}$  prášku) pokles  $d_{33}$  na hranici  $\sim 22\ \mu\text{m}$ , avšak s tím rozdílem, že pro zrna nad  $\sim 30\ \mu\text{m}$  hodnota  $d_{33}$  opět klesá. Pro vzorky z jemnějšího prášku ( $3\ \text{a}\ 1\ \mu\text{m}$ ) dosáhli Bai a kol. [44] menších hodnot  $d_{33}$  ( $\sim 400\ \text{pC/N}$  respektive  $275\ \text{pC/N}$ ), avšak obdobné závislosti jako popsal v případě  $5\ \mu\text{m}$  prášku.

Hodnoty  $\varepsilon_r$  a  $\tan \delta$  se jeví jako konstantní a nezávislé jak na relativní hustotě, tak na velikosti zrn a zároveň svými hodnotami odpovídají i hodnotám, které uvádí jiné práce [42; 44]. Činitel mechanické jakosti  $Q_m$  je sice proměnný v rámci relativní hustoty a velikosti zrn, nelze však jasně vyhodnotit jeho závislost.

## 4.2 Výsledky získané s keramickým práškem mletým v rámci této práce

### 4.2.1 Velikost částic

Distribuce velikosti částic připraveného keramického prášku je vynesena na Obr. 24. Je patrná bimodální distribuce částic, kdy primární částice mají velikost přibližně 300–500 nm, zatímco aglomeráty přibližně 2–2,2  $\mu\text{m}$  (medián distribuce částic je 2,12  $\mu\text{m}$ ).



Obr. 24 Distribuce velikosti částic připraveného keramického prášku

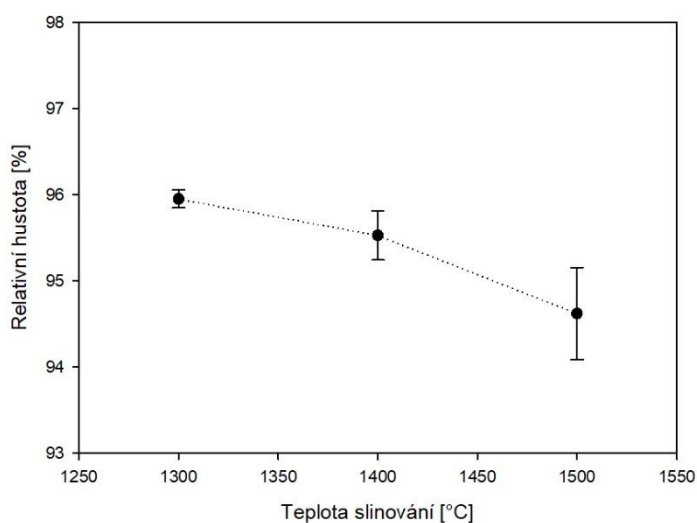
Z hlediska mediánu velikosti částic lze přípravu keramického prášku hodnotit jako neúspěšnou. Cíle připravit jemný keramický prášek na úrovni výchozích keramických prášků pro vstupní experimenty nebylo dosaženo, v porovnání bylo dosaženo hrubších částic. Důvodem bylo patrně provozní opotřebení planetového mlýnu v průběhu posledních pěti let, kdy v současné době mlýn nedokázal udržovat konstantní otáčky po celou dobu mletí.

#### 4.2.2 Relativní hustota

Naměřené hodnoty relativní hustoty vzorků z připraveného práškového materiálu jsou uvedeny v Tab. 15, závislost těchto hodnot na teplotě slinování je vynesena na Obr. 25.

Tab. 15 Relativní hustota vzorků z připraveného keramického prášku

| Teplota slinování [°C] | Relativní hustota [%] | s/n [%/-] |
|------------------------|-----------------------|-----------|
| 1300                   | 96,0                  | 0,1/3     |
| 1400                   | 95,5                  | 0,3/3     |
| 1500                   | 94,6                  | 0,5/3     |



Obr. 25 Závislost relativní hustoty na teplotě slinování z připraveného keramického prášku

Z naměřených hodnot relativní hustoty vzorků (Tab. 15 a Obr. 25) je patrná zřejmá klesající závislost relativní hustoty v korelaci se stoupající teplotou slinování, s maximální hodnotou relativní hustoty 96 % při teplotě slinování 1300 °C. Shodné výsledky pozorovali i Bai a kol. [44] pro vzorky z prášku o průměrné velikosti částic 1  $\mu\text{m}$ . Pokles relativní hustoty s rostoucí slinovací teplotou vysvětluje růstem zrn ještě před zhutněním a tím pádem většími uzavřenými póry [44]. Dalším možným důvodem snižování relativní hustoty je koalescence pórů, kdy dochází ke slučování menších pórů do větších za současného poklesu relativní hustoty [48].

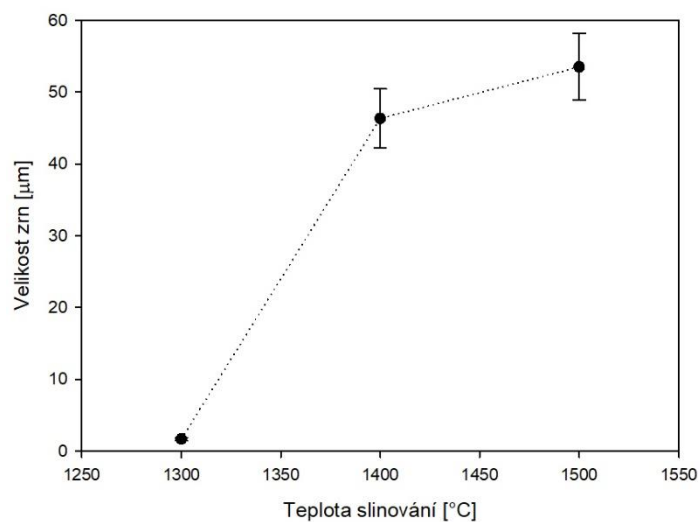


### 4.2.3 Velikost zrn

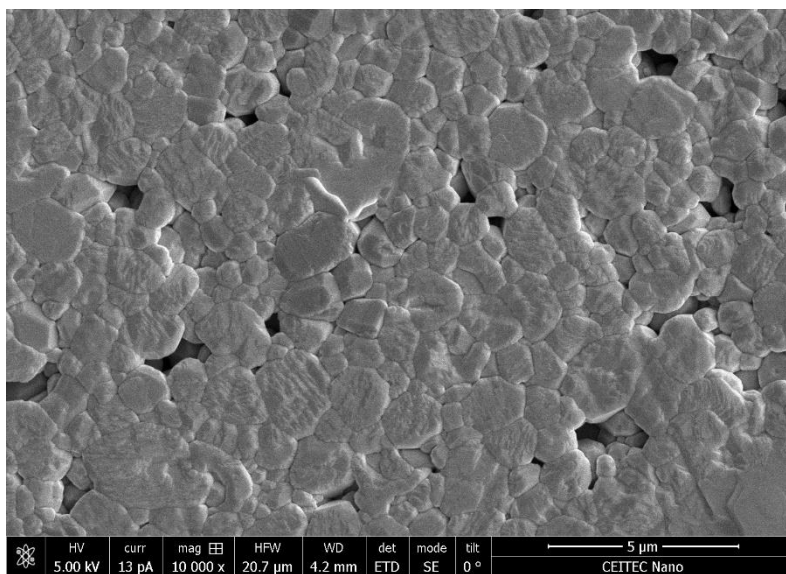
V Tab. 16 jsou uvedeny naměřené velikosti zrn a na Obr. 26 je vynesena závislost velikosti zrn na slinovací teplotě. Na Obr. 27 je pro příklad SEM snímek mikrostruktury vzorku slinovaného při 1300 °C, který dosáhl nejmenějšího zrna.

Tab. 16 Velikost zrn vzorků z připraveného keramického prášku

| Teplota slinování [°C] | Velikost zrn [ $\mu\text{m}$ ] | s/n [ $\mu\text{m}/-$ ] |
|------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 1300                   | 1,7                            | 0,2/15                  |
| 1400                   | 46,4                           | 4,1/15                  |
| 1500                   | 53,5                           | 4,6/15                  |



Obr. 26 Závislost velikosti zrn na teplotě slinování vzorků z připraveného keramického prášku



Obr. 27 SEM snímek mikrostruktury vzorku slinovaného při 1300 °C

Z naměřených hodnot (Tab. 16 a Obr. 26) je patrné, že s rostoucí teplotou slinování roste i průměrná velikost zrn. Nejmenší průměrné velikosti zrn  $1,7\ \mu\text{m}$  bylo dosaženo při slinovací teplotě  $1300\ ^\circ\text{C}$ . Tato hodnota je nepochybně zajímavá, jelikož je menší jak medián velikosti částic prášku. Z hlediska teorie kinetiky konvenčního slinování je nemožné dosáhnout po slinování menších zrn, než je velikost částic prášku. Pravděpodobně tedy při izostatickém lisování tlakem  $300\ \text{MPa}$  došlo k rozbití či narušení většiny aglomerátů prášku až na úroveň primárních částic (viz kapitola 4.2.1 a Obr. 24). Během slinování tak difuze atomů probíhala převážně na rozhraní jednotlivých částic a mohlo tak být dosaženo jemnějšího zrna.

Hodnoty velikosti zrn vzorků z připraveného keramického prášku vykazují shodnou tendenci v růstu zrn se zvyšující se teplotou slinování jako vzorky z  $1\ \mu\text{m}$  prášku z práce Baie a kol. [44]. Bai a kol. dosáhli obdobné maximální velikosti zrn, avšak při teplotě slinování přibližně  $1450\ ^\circ\text{C}$ , od které při dalším zvyšování teploty pozorovali pokles velikosti zrn. U vzorků v této práci však nejvyšší hodnoty velikosti zrn dosahuje vzorek slinovaný při  $1500\ ^\circ\text{C}$ , k žádnému poklesu velikosti zrn nedochází, i když nárůst je výraznější mezi teplotami  $1300\ ^\circ\text{C}$  a  $1400\ ^\circ\text{C}$  a mezi teplotami  $1400\ ^\circ\text{C}$  a  $1500\ ^\circ\text{C}$  se zmírňuje.

Skutečnost, že závislosti velikosti zrn (i relativní hustoty – viz 4.2.2) na slinovací teplotě více odpovídají výsledkům pro vzorky z  $1\ \mu\text{m}$  prášku než pro vzorky z  $3\ \mu\text{m}$  prášku Baie a kol. [44], může opět nasvědčovat tomu, že se při lisování podařilo rozbít zbývající aglomeráty a difuze při slinování probíhala mezi primárními částicemi.

Z hodnot velikosti zrn a relativní hustoty je patrná skutečnost, kterou popisují Wang a kol. [52], kdy teplota slinování má výraznější efekt na velikost zrn jak na relativní hustotu. Zatímco relativní hustota se pro různé slinovací teploty liší jen v rámci  $1\text{--}2\ \%$ , rozdíl ve velikosti zrn je přes  $50\ \mu\text{m}$ .

### 4.3 Porovnání použitých keramických prášků

Skládování keramických prášků BCZT za atmosférických podmínek má jednoznačný vliv na jejich velikost částic a prášky mají tendenci aglomerovat do větších shluků. Tyto shluky je pak obtížné rozbít i velkým izostatickým tlakem ( $300\ \text{MPa}$ ), na rozdíl od aglomerátů vznikajících bezprostředně po výrobě prášku, které pravděpodobně drží částice u sebe slabšími silami a lze je tak rozbít izostatickým tlakem.

I proto bylo dosaženo lepších výsledků mikrostrukturních vlastností u vzorků z nově připraveného keramického prášku, i když paradoxně vykazovaly větší medián distribuce velikosti částic než výchozí keramické prášky.

Bohužel kvůli aktuální nefunkčnosti přístroje pro měření piezoelektrických vlastností nebylo možné vyhodnotit piezoelektrické vlastnosti u vzorků z nově připraveného prášku. Otázka porovnání těchto vlastností tedy zůstává pro další zkoumání.



## 5 ZÁVĚR

V teoretické části této práce byl popsán piezoelektrický jev a jeho fyzikální principy včetně všech veličin popisujících tento jev. Byla zpracována rešerše na téma piezoelektrických materiálů s větším zaměřením na bezolovnaté piezokeramické materiály, především typu BCZT a KNN. V případě BCZT keramiky, které je věnována experimentální část této bakalářské práce, byla provedena i literární rešerše aktuálních světových vědeckých poznatků o jejich piezoelektrických a dielektrických vlastnostech v závislosti na jejich mikrostruktuře a metodách přípravy. Závěrem rešeršní části je zjištění, že ačkoliv bezolovnaté piezokeramické materiály vykazují vysoké hodnoty některých piezoelektrických veličin, nejsou schopny plně nahradit univerzálnost využití PZT keramik, a proto je výzkum přípravy a vlastností těchto materiálů nadále velmi důležitý.

V experimentální práci bylo pro přípravu BCZT keramik využito metody syntézy v tuhé fázi, která se skládala z mletí práškových prekurzorů, jejich lisování a konvenčního beztlakého slinování. V první fázi bylo využito namletých práškových směsí, které byly k dispozici od roku 2013. Tyto prášky byly izostaticky vylisovány tlakem 300 MPa a slinovány při teplotách 1400 °C a 1500 °C. Následně byla na vzorcích změřena relativní hustota. Na vybraných vzorcích byla vyhodnocena velikost zrn a byly změřeny i piezoelektrické veličiny, které dosahovaly hodnot srovnatelných s publikovanou literaturou.

Ve druhé fázi byly mletím připraveny nové práškové materiály s cílem eliminovat potenciální negativní vliv vystárnutí práškového materiálu použitého v předchozích experimentech, a následně studovat mikrostrukturu slinutých těles v závislosti na slinovací teplotě v rozsahu 1300 – 1500 °C. Přestože připravené práškové směsi vykazovaly větší velikost aglomerátů než předchozí systémy, pevnost těchto aglomerátů byla zřejmě nižší a po izostatickém lisování tlakem 300 MPa došlo k jejich rozrušení, což vedlo k vyšším dosaženým hustotám (až 96% teoretické hustoty) a menším velikostem zrn (až 1,7 μm). Tyto výsledky jsou jednak srovnatelné s nedávno publikovanými daty, ale zejména nám v budoucnu umožní studovat piezoelektrické vlastnosti BCZT keramiky v závislosti na jejich mikrostruktuře při vysokých hustotách a velikostech zrn od řádově mikrometrů.

## 6 BIBLIOGRAFIE

- [1] CALLISTER, William. *Materials science and engineering: an introduction*. 7th ed. New York: John Wiley, 2007, xx, 811 s. : il. ISBN 978-0-471-73696-7.
- [2] JAFFE, Bernard, William COOK a Hans JAFFE. *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic press inc., 1971. ISBN 0-12-379550-8.
- [3] HAERTLING, Gene. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. Westerville, Ohio: American Ceramics Society, 1999, **82**(4), 797-818 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x. ISSN 0002-7820.
- [4] RÖDEL, Jürgen, Wook JO, Klaus SEIFERT, Eva-Maria ANTON, Torsten GRANZOW a Dragan DAMJANOVIC. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2009, **92**(6), 1153-1177 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>
- [5] PANDA, P. a B. SAHOO. PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review. *Ferroelectrics* [online]. 2015, **474**(1), 128-143 [cit. 2018-03-13]. DOI: 10.1080/00150193.2015.997146. ISSN 0015-0193. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150193.2015.997146>
- [6] KHOLKIN, A., N. PERTSEV a A. GOLTSEV. Piezoelectricity and Crystal Symmetry. SAFARI, Ahmad, ed. a E. Koray AKDOĞAN, ed., Ahmad SAFARI, E. AKDOĞAN. *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications* [online]. 1. vydání. Boston, MA: Springer US, 2008, s. 17-38 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1007/978-0-387-76540-2\_2. ISBN 978-0-387-76538-9. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-76540-2\\_2](http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-76540-2_2)
- [7] YANG, Jiashi. *An introduction to the theory of piezoelectricity*. New York: Springer, 2005, xiv, 299 s. : il. ISBN 0-387-23573-6.
- [8] NAKAMURA, K. *Ultrasonic transducers*. 1. vydání. Woodhead publishing, 2012. ISBN 978-1-84569-989-5.
- [9] TRAINER, Matthew. Ferroelectrics and the Curie-Weiss law. *European Journal of Physics* [online]. 2000, **21**(5), 459-464 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1088/0143-0807/21/5/312. ISSN 01430807. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1088/0143-0807/21/5/312/meta>
- [10] An american national standard IEEE standard definitions of terms associated with ferroelectric and related materials. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on* [online]. USA: IEEE, 2003, **50**(12), 1-32 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1109/TUFFC.2003.1256302. ISSN 0885-3010. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1256302/>

- [11] COCHRAN, S., ed. Piezoelectricity and basic configurations for piezoelectric ultrasonic transducers. NAKAMURA, K. *Ultrasonic transducers*. 1. vydání. Woodhead publishing, 2012, s. 3-35. DOI: 10.1533/9780857096302.1.3. ISBN 978-1-84569-989-5.
- [12] Základy piezokeramické technologie. *CeramTec v České republice* [online]. b.r. [cit. 2018-03-09]. Dostupné z: <https://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/piezo-ceramics/basics/>
- [13] UCHINO, Kenji, ed. *Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology* [online]. Woodhead Publishing, 2010 [cit. 2018-05-22]. DOI: 10.1533/9781845699758. ISBN 978-1-84569-975-8. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/book/9781845695347>
- [14] IEEE Standard on piezoelectricity. *Ieee Transactions On Ultrasonics Ferroelectrics And Frequency Control* [online]. IEEE-INST ELECTRICAL ELECTRONICS ENGINEERS INC, 1996, **43**(5), 1-54 [cit. 2018-03-07]. ISSN 0885-3010.
- [15] Fundamentals of piezoelectricity. DAHIYA, Ravinder a Maurizio VALLE. *Robotic Tactile Sensing*. 1. vydání. Dordrecht: Springer, 2013, s. 195-210. ISBN 978-94-007-0579-1.
- [16] *Piezoelectric constants* [online]. 2016 [cit. 2018-03-07]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/piezoelectric-constants.html>
- [17] JORDAN, T. a Z OUNAIES. INSTITUTE FOR COMPUTER APPLICATIONS IN SCIENCE AND ENGINEERING HAMPTON VA. *Piezoelectric Ceramics Characterization: Technical report*. Institute for Computer Applications in Science and Engineering, 2001.
- [18] RÖDEL, Jürgen, Kyle WEBBER, Robert DITTMER, Wook JO, Masahiko KIMURA a Dragan DAMJANOVIC. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2015, **35**(6), 1659-1681 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013. ISSN 09552219. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221914006700>
- [19] *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on* [online]. USA: IEEE, 2003, **50**(12) [cit. 2018-03-07]. ISSN 0885-3010.
- [20] SHROUT, Thomas a Shujun ZHANG. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?. *Journal of Electroceramics* [online]. Boston: Springer US, 2007, **19**(1), 113-126 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1007/s10832-007-9095-5. ISSN 1385-3449. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10832-007-9047-0>
- [21] HOSONO, Y. a Y. YAMASHITA. Piezoelectric ceramics with high dielectric constants for ultrasonic medical transducers. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* [online]. 2005, **52**(10), 1823-1828 [cit. 2018-03-09]. DOI: 10.1109/TUFFC.2005.1561638. ISSN 0885-3010. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1561638/>

- [22] FUKADA, Eiichi. Piezoelectricity as a fundamental property of wood. *Wood Science and Technology* [online]. 1968, **2**(4), 299-307 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1007/BF00350276. ISSN 0043-7719. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00350276>
- [23] YUCEL, Tuna, Peggy CEBE a David KAPLAN. Structural Origins of Silk Piezoelectricity. *Advanced Functional Materials* [online]. 2011, **21**(4), 779-785 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1002/adfm.201002077. ISSN 1616301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201002077>
- [24] ELMESSIERY, M.A. Physical basis for piezoelectricity of bone matrix. *IEE Proceedings A: Physical Science. Measurement and Instrumentation. Management and Education. Reviews* [online]. 1981, **128**(5), 336-346 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1049/ip-a-1.1981.0049. ISSN 0143702X. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4645059/>
- [25] KAWAI, Heiji. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 1969, **8**(7), 975-976 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1143/JJAP.8.975. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1143/JJAP.8.975/meta>
- [26] PRADHAN, S. a G. ROY. Study the Crystal Structure and Phase Transition of BaTiO<sub>3</sub> – A Pervoskite. *Researcher* [online]. 2013, **5**(3), 63-67 [cit. 2018-03-09]. DOI: 10.7537/marsrj050313.10. Dostupné z: [http://www.sciencepub.net/researcher/research0503/010\\_16289research0503\\_63\\_67.pdf](http://www.sciencepub.net/researcher/research0503/010_16289research0503_63_67.pdf)
- [27] Soft PZT. *CeramTec* [online]. b.r. [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: <https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/soft-pzt/>
- [28] Noliac Piezoceramic materials. *Noliac* [online]. b.r. [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: <http://www.noliac.com/products/materials/>
- [29] Hard PZT. *CeramTec* [online]. b.r. [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: <https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/hard-pzt/>
- [30] KORUZA, Jurij, Andrew BELL, Till FRÖMLING, Kyle WEBBER, Ke WANG a Jürgen RÖDEL. Requirements for the transfer of lead-free piezoceramics into application. *Journal of Materiomics* [online]. 2018, , - [cit. 2018-03-13]. DOI: 10.1016/j.jmat.2018.02.001. ISSN 23528478. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352847817301065>
- [31] SAITO, Yasuyoshi, Hisaaki TAKAO, Toshihiko TANI, Tatsuhiko NONOYAMA, Kazumasa TAKATORI, Takahiko HOMMA, Toshiatsu NAGAYA a Masaya NAKAMURA. Lead-free piezoceramics. *Nature* [online]. 2004, **432**(7013), 84-87 [cit. 2018-03-13]. DOI: 10.1038/nature03028. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature03028>
- [32] KORUZA, Jurij, Lalitha KODUMUDI VENKATARAMAN a Barbara MALIČ. Lead-free perovskite ferroelectrics. *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides* [online]. Elsevier, 2018, s. 51-69 [cit. 2018-03-13]. DOI: 10.1016/B978-0-12-811180-2.00003-7. ISBN 9780128111802. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128111802000037>

- [33] BAETTIG, Pio, Charles SCHELLE, Richard LESAR, Umesh WAGHMARE a Nicola SPALDIN. Theoretical Prediction of New High-Performance Lead-Free Piezoelectrics. *Chemistry of Materials* [online]. 2005, **17**(6), 1376-1380 [cit. 2018-03-13]. DOI: 10.1021/cm0480418. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0480418>
- [34] ROJAC, Tadej, Andreja BENCAN, Barbara MALIC, Goknur TUTUNCU, Jacob JONES, John DANIELS, Dragan DAMJANOVIC a D. GREEN. BiFeO<sub>3</sub> Ceramics: Processing, Electrical, and Electromechanical Properties. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2014, **97**(7), 1993-2011 [cit. 2018-03-13]. DOI: 10.1111/jace.12982. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12982>
- [35] TAKENAKA, Tadashi. Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Handbook of Advanced Ceramics* [online]. Elsevier, 2013, s. 429-446 [cit. 2018-03-13]. DOI: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00025-3. ISBN 9780123854698. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123854698000253>
- [36] COONDOO, Indrani, Neeraj PANWAR a Andrei KHOLKIN. Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives. *Journal of Advanced Dielectrics* [online]. 2013, **03**(02), 1330002- [cit. 2018-03-13]. DOI: 10.1142/S2010135X13300028. ISSN 2010-135X. Dostupné z: <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S2010135X13300028>
- [37] HONG, Chang-Hyo, Hwang-Pill KIM, Byung-Yul CHOI, Hyoung-Su HAN, Jae SON, Chang AHN a Wook JO. Lead-free piezoceramics – Where to move on?. *Journal of Materiomics* [online]. 2016, **2**(1), 1-24 [cit. 2018-05-22]. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.12.002. ISSN 23528478. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352847815300083>
- [38] LIU, Wenfeng a Xiaobing REN. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. *Physical Review Letters* [online]. 2009, **103**(25), - [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.257602. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.257602>
- [39] KEEBLE, Dean, Feres BENABDALLAH, Pam THOMAS, Mario MAGLIONE a Jens KREISEL. Revised structural phase diagram of (Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>)-(BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>). *Applied Physics Letters* [online]. 2013, **102**(9), 092903- [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1063/1.4793400. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4793400>
- [40] TIAN, Ye, Xiaolian CHAO, Lingling WEI, Pengfei LIANG a Zupei YANG. Phase transition behavior and electrical properties of lead-free (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics* [online]. 2013, **113**(18), 184107- [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1063/1.4804173. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4804173>
- [41] WU, Jiagang, Dingquan XIAO, Wenjuan WU, Qiang CHEN, Jianguo ZHU, Zhengchun YANG a John WANG. Composition and poling condition-induced electrical behavior of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2012, **32**(4), 891-898 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.003.



- [42] HAO, Jigong, Wangfeng BAI, Wei LI, Jiwei ZHAI a C. RANDALL. Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2012, **95**(6), 1998-2006 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05146.x. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2012.05146.x>
- [43] CASTKOVA, Klara, Karel MACA, Jaroslav CIHLAR et al. Chemical Synthesis, Sintering and Piezoelectric Properties of Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2015, **98**(8), 2373-2380 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1111/jace.13642. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.13642>
- [44] BAI, Yang, Ales MATOUSEK, Pavel TOFEL, Vijay BIJALWAN, Bo NAN, Hana HUGHES a Tim BUTTON. (Ba,Ca)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics—The critical role of processing on properties. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2015, **35**(13), 3445-3456 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.010. ISSN 09552219.
- [45] LI, Jing-Feng, Ke WANG, Fang-Yuan ZHU, Li-Qian CHENG, Fang-Zhou YAO a D. GREEN. (K,Na)NbO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2013, **96**(12), 3677-3696 [cit. 2018-03-29]. DOI: 10.1111/jace.12715. ISSN 00027820. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.12715>
- [46] SALAMON, David. Advanced Ceramics. *Advanced ceramics for dentistry*. Burlington: Elsevier Science, 2014, s. 103-121. ISBN 9780123948366.
- [47] TRUNEC, Martin a Karel MACA. Advanced Ceramic Processes. *Advanced ceramics for dentistry* [online]. 1st ed. Waltham, MA: Elsevier/BH, 2014, s. 123-150 [cit. 2018-03-15]. ISBN 9780123946195.
- [48] RAHAMAN, M. *Ceramic processing and sintering*. 2nd ed. New York: M. Dekker, 1995. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 10. ISBN 08-247-9573-3.
- [49] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. 2nd ed. New York: Springer, 2013. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- [50] COONDOO, Indrani, Neeraj PANWAR, Harvey AMORÍN, Miguel ALGUERO a A. KHOLKIN. Synthesis and characterization of lead-free 0.5Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramic. *Journal of Applied Physics* [online]. 2013, **113**(21), 214107- [cit. 2018-03-18]. DOI: 10.1063/1.4808338. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4808338>
- [51] WANG, Zhongming, Juanjuan WANG, Xiaolian CHAO, Lingling WEI, Bian YANG, Dawei WANG a Zupei YANG. Synthesis, structure, dielectric, piezoelectric, and energy storage performance of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> ceramics prepared by different methods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2016, **27**(5), 5047-5058 [cit. 2018-03-18]. DOI:

- 10.1007/s10854-016-4392-x. ISSN 0957-4522. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-016-4392-x>
- [52] WANG, Pan, Yongxiang LI a Yiqing LU. Enhanced piezoelectric properties of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2011, **31**(11), 2005-2012 [cit. 2018-03-18]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221911002019>
- [53] GAO, Jinghui, Dezhen XUE, Yu WANG et al. Microstructure basis for strong piezoelectricity in Pb-free Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics. *Applied Physics Letters* [online]. 2011, **99**(9) [cit. 2018-03-18]. DOI: 10.1063/1.3629784. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3629784>
- [54] MISHRA, P., SONIA a P. KUMAR. Effect of sintering temperature on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of BZT–BCT 50/50 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2012, (545), 210-215 [cit. 2018-03-18]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.08.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838812014132>
- [55] KANTHA, Puripat, Teerapat BUNTHOD, Sasithron JANSRABUA, Naris BARNTHIP, Siriporn TIGUNTA, Kamonpan PENGPAT a Nuttapon PISITPIPATHSIN. Effect of Sintering Method on the Microstructure and Dielectric Properties of Lead-Free BCZT Ceramics. *Applied Mechanics and Materials* [online]. 2017, (866), 263-266 [cit. 2018-03-18]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.866.263.
- [56] DUPUY, Alexander, Yasuhiro KODERA a Javier GARAY. Unprecedented Electro-Optic Performance in Lead-Free Transparent Ceramics. *Advanced Materials* [online]. 2016, **28**(36), 7970-7977 [cit. 2018-03-19]. DOI: 10.1002/adma.201600947.
- [57] MAHAJAN, Sandeep, O.P. THAKUR, D.K. BHATTACHARYA a K. SREENIVAS. A comparative study of Ba<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub> relaxor ceramics prepared by conventional and microwave sintering techniques. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2008, **112**(3), 858-862 [cit. 2018-03-19]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.06.054. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058408004379>
- [58] YE, Shukai, Jerry FUH, Li LU, Ya-lin CHANG a Jer-Ren YANG. Structure and properties of hot-pressed lead-free (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics. *RSC Advances* [online]. 2013, **3**(43), 20693-20698 [cit. 2018-03-19]. DOI: 10.1039/c3ra43429j. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra43429j>
- [59] KACHLÍK, Martin. *Processing of Electroceramic Materials for Advanced Applications*. Brno, 2016. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. RNDr. Karel Maca, Dr.



## 7 SEZNAM ZKRATEK, SYMBOLŮ, OBRÁZKŮ A TABULEK

### Zkratky

|      |  |
|------|--|
| BCZT | Keramický systém na bázi $(Ba, Ca)(Zr, Ti)O_3$     |
| BKT  | Keramický systém na bázi $(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO_3$  |
| BLSF | <i>Bismuth layer structured ferroelectrics</i>     |
| BNT  | Keramický systém na bázi $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ |
| GAČR | Grantová agentura České republiky                  |
| HIP  | <i>Hot isostatic pressing</i>                      |
| HP   | <i>Hot pressing</i>                                |
| KNN  | Keramický systém na bázi $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  |
| MPB  | <i>Morphotropic phase boundry</i>                  |
| PA   | Polyamid   |
| PPT  | <i>Polymorphic phase transition</i>                |
| PVDF | <i>Polyvinylidene fluoride</i>                     |
| PZT  | Keramický systém na bázi $Pb(Zr, Ti)O_3$           |
| RoHS | <i>Restriction of Hazardous Substances</i>         |
| SPS  | <i>Spark plasma sintering</i>                      |
| SSR  | <i>Solid state reaction</i>                        |
| TCP  | <i>Tricritical point</i>                           |

### Symboly

|            |               |   |
|------------|---------------|---|
| $C$        | $[^{\circ}C]$ | Curieův bod   |
| $c/a$      | $[-]$         | Tetragonalita   |
| $D$        | $[C/m^2]$     | Elektrická indukce  |
| $d_{ij}$   | $[pC/N]$      | Nábojový piezoelektrický koeficient                           |
| $d_{ij}^*$ | $[pC/N]$      | Dynamický nábojový piezoelektrický koeficient                 |
| $E$        | $[N/C]$       | Elektrická intenzita  |
| $E_C$      | $[N/C]$       | Kohezivní pole  |
| $g_{ij}$   | $[m^2/C]$     | Napětový piezoelektrický koeficient                           |
| $k_{ij}$   | $[-]$         | Koeficient elektromechanické vazby                            |
| $k_p$      | $[-]$         | Planární koeficient elektromechanické vazby                   |
| $k_t$      | $[-]$         | Tloušťkový koeficient elektromechanické vazby                 |
| $n$        | $[-]$         | Počet měření  |
| $P$        | $[C/m^2]$     | Elektrická polarizace   |
| $P_R$      | $[C/m^2]$     | Remanentní polarizace   |
| $S$        | $[-]$         | Deformace   |
| $s$        | $[1/MPa]$     | Převrácená hodnota Youngova modulu pružnosti                  |
| $s$        | $[-]$         | Směrodatná odchylka (výsledková část)                         |
| $S_R$      | $[-]$         | Remanentní deformace  |
| $T$        | $[^{\circ}C]$ | Teplota   |
| $T_C$      | $[^{\circ}C]$ | Curieova teplota  |
| $T_{0-T}$  | $[^{\circ}C]$ | Teplota fázové přeměny mezi ortorombickou a tetragonální fází |

|                 |       |   |
|-----------------|-------|---|
| $T_S$           | [°C]  | Teplota slinování                             |
| $\tan \delta$   | [–]   | Ztrátový činitel                              |
| $\sigma$        | [MPa] | Mechanické napětí                             |
| $\varepsilon$   | [F/m] | Permitivita                                   |
| $\varepsilon_r$ | [–]   | Relativní permitivita, dielektrická konstanta |
| $\varepsilon'$  | [–]   | Reální složka permitivity                     |
| $\varepsilon''$ | [–]   | Imaginární složka permitivity                 |
| $\varepsilon_0$ | [F/m] | Permitivita vakua                             |

## Obrázky

- Obr. 1 Přímý piezoelektrický jev– deformace silami  $\vec{F}$  vytváří dipólový moment  $\vec{p}$ . Převzato a upraveno podle [7]
- Obr. 2 Nepřímý piezoelektrický jev – deformace krystalu v elektrickém poli s intenzitou  $\vec{E}$ . Převzato a upraveno podle [7]
- Obr. 3 Polarizace feroelektrického materiálu [12]
- Obr. 4 Hysterezní smyčka feroelektrického materiálu [13]
- Obr. 5 Křivka deformace piezoelektrického materiálu v závislosti na elektrickém poli – *butterfly loop* [13]
- Obr. 6 Směry, které reprezentují jednotlivé indexy [15]
- Obr. 7 Kubická krystalická mřížka BaTiO<sub>3</sub> – perovskitová struktura [1]
- Obr. 8 Tetragonální krystalická mřížka BaTiO<sub>3</sub> a vychýlení jednotlivých iontů [1]
- Obr. 9 Fázový diagram PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. Upraveno dle [13]
- Obr. 10 Porovnání  $d_{33}^*$  KNN, BZCT, BNT s PZT v závislosti na  $T_C$  a  $T_d$  (teplota depolarizace). Upraveno dle [18]
- Obr. 11 Fázový diagram BCZT. Upraveno dle [38]
- Obr. 12 Výřez z fázového diagramu BCZT s ortorombickou fází. Upraveno dle [39]
- Obr. 13 Závislost  $d_{33}$ ,  $k_p$  a  $k_t$  na velikosti zrn. Upraveno dle [42]
- Obr. 14 Fázový diagram KNN [45]
- Obr. 15 Schematický náčrt snižování energie keramických částic [47]
- Obr. 16 Slinovací křivka. Upraveno dle [47]
- Obr. 17 a) Vliv slinovací teploty na relativní hustotu b) Vliv slinovací teploty na velikost zrn [44]
- Obr. 18 Závislost relativní hustoty vzorků slinovaných za teploty 1400 °C na době mletí výchozích prášků
- Obr. 19 Závislost relativní hustoty vzorků slinovaných za teploty 1500 °C na době mletí výchozích prášků
- Obr. 20 Závislost  $d_{33}$  a  $k_p$  na relativní hustotě vzorků z výchozích prášků
- Obr. 21 Závislost  $d_{33}$  a  $k_p$  na velikosti zrn vzorků z výchozích prášků
- Obr. 22 Závislost  $\varepsilon_r$ ,  $\tan(\delta)$  a  $Q_m$  na relativní hustotě vzorků z výchozích prášků
- Obr. 23 Závislost  $\varepsilon_r$ ,  $\tan(\delta)$  a  $Q_m$  na velikosti zrn vzorků z výchozích prášků
- Obr. 24 Distribuce velikosti částic připraveného keramického prášku
- Obr. 25 Závislost relativní hustoty na teplotě slinování z připraveného keramického prášku
- Obr. 26 Závislost velikosti zrn na teplotě slinování vzorků z připraveného keramického prášku
- Obr. 27 SEM snímek mikrostruktury vzorku slinovaného při 1300 °C

## Tabulky

|         |  |
|---------|--|
| Tab. 1  | Náhrada dvojic indexů jedním indexem   |
| Tab. 2  | Piezoelektrické vlastnosti $BaTiO_3$   |
| Tab. 3  | Piezoelektrické vlastnosti průmyslově vyráběných měkkých PZT piezokeramik [27; 28] |
| Tab. 4  | Piezoelektrické vlastnosti průmyslově vyráběných tvrdých PZT piezokeramik [28; 29] |
| Tab. 5  | Přehled metod tvarování green body   |
| Tab. 6  | Přehled slinovacích procesů  |
| Tab. 7  | Doba mletí BCZT prášků a medián jejich velikosti částic [59]                       |
| Tab. 8  | Hmotnosti prekurzorů   |
| Tab. 9  | Režim broušení a leštění slinutých keramik   |
| Tab. 10 | Medián velikosti částic práškových keramických materiálů                           |
| Tab. 11 | Relativní hustota vzorků z výchozích prášků slinovaných při 1400 °C                |
| Tab. 12 | Relativní hustota vzorků z výchozích prášků slinovaných při 1500 °C                |
| Tab. 13 | Velikost zrn vzorků z výchozích prášků   |
| Tab. 14 | Piezoelektrické vlastnosti keramického prášku pro vstupní experimenty              |
| Tab. 15 | Relativní hustota vzorků z připraveného keramického prášku                         |
| Tab. 16 | Velikost zrn vzorků z připraveného keramického prášku                              |